

VYSOKÁ ŠKOLA BÁŇSKÁ –
TECHNICKÁ UNIVERZITA OSTRAVA
Univerzitní studijní programy
Katedra fyziky

**Povrchová plazmonová rezonance a
senzorika analytů využívající fázové
detekce**

**Surface Plasmon Resonance and Sensing of
Analytes Using the Phase Detection**

Autor práce:
Vedoucí práce:

Bc. Roman Kaňok
doc. RNDr. Petr Hlubina, CSc.

Ostrava 2019

Zadání diplomové práce

Student: **Bc. Roman Kaňok**

Studijní program: N1701 Fyzika

Studijní obor: 1702T001 Aplikovaná fyzika

Téma: **Povrchová plazmonová rezonance a senzorika analytů využívající fázové detekce**
Surface plasmon resonance and sensing of analytes using the phase detection

Jazyk vypracování: čeština

Zásady pro vypracování:

1. Realizovat experiment s cílem využití jevu povrchové plazmonové rezonance (surface plasmon resonance - SPR) v Kretschmannově uspořádání pro materiálovou charakterizaci kovové vrstvy a pro senzoriku analytů.
2. Provést měření spektrální závislosti změny interferenční fáze pro SPR v závislosti na úhlu dopadu a určení dielektrické funkce zlata.
3. Provést měření spektrální závislosti změny interferenční fáze pro SPR v závislosti na úhlu dopadu při různých parametrech analytu (index lomu, koncentrace látky rozpuštěné ve vodě).
4. Určit závislost polohy extrému derivace změny interferenční fáze na parametrech analytu a vyjádřit příslušné citlivosti.
5. Provést teoretickou analýzu a porovnat závislosti pro polohu extrému derivace změny interferenční fáze na parametrech analytu, resp. citlivosti s experimentálně získanými závislostmi.

Seznam doporučené odborné literatury:

1. BORN, M., WOLF, E.: Principles of Optics, Cambridge University Press, Cambridge, 1999.
2. KOOYMAN, R. P. H.: Physics of Surface Plasmon Resonance. Kapitola 2 v SCHASFOORT, R. B. M., TUDOS, A. J. (eds.): Handbook of Surface Plasmon Resonance, s. 15-34, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2008.
3. HOMOLA, J.: Present and future of surface plasmon resonance biosensors. Anal. Bioanal. Chem., 377 (2003), s. 528-539.
4. HLUBINA, P., DULIAKOVA, M., KADULOVA, M., CIPRIAN, D.: Spectral interferometry-based surface plasmon resonance sensor. Opt. Commun., 354 (2015), s. 240-245.
5. HLUBINA, P., CIPRIAN, D.: Spectral phase shift of surface plasmon resonance in the Kretschmann configuration: theory and experiment. Plasmonics, 12 (2017), s. 1071-1078.
6. Optimization Toolbox for Use with MATLAB, MathWorks, Massachusetts, 2000.

Formální náležitosti a rozsah diplomové práce stanoví pokyny pro vypracování zveřejněné na webových stránkách fakulty.

Vedoucí diplomové práce: **doc. RNDr. Petr Hlubina, CSc.**

Datum zadání: 31.10.2018

Datum odevzdání: 30.04.2019

prof. Dr. RNDr. Jiří Luňáček
vedoucí katedry



Ing. Zdeňka Chmelíková, Ph.D.
prorektorka pro studium

Prohlášení

Prohlašuji, že

- jsem celou diplomovou práci včetně příloh vypracoval samostatně pod vedením vedoucího diplomové práce a uvedl jsem všechny použité podklady a literaturu,
- byl jsem seznámen s tím, že na moji diplomovou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. – autorský zákon, zejména §35 – užití díla v rámci občanských a náboženských obřadů, v rámci školních představení a užití díla školního a §60 – školní dílo,
- беру на ве́домі́, že Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava (dále jen VŠB-TUO) má právo nevýdělečně ke své vnitřní potřebě diplomovou práci užít (§35 odst. 3),
- souhlasím s tím, že jeden výtisk diplomové práce bude uložen v Ústřední knihovně VŠB-TUO k prezenčnímu nahlédnutí a jeden výtisk bude uložen u vedoucího diplomové práce. Souhlasím s tím, že údaje o diplomové práci, obsažené v Záznamu o závěrečné práci, umístěném v příloze mé diplomové práce, budou zveřejněny v informačním systému VŠB-TUO,
- было с́jednáno, že s VŠB-TUO, в п́ріпад́е з́ájму з její strany, uzavřu licenční smlouvu s oprávněním užít dílo v rozsahu §12 odst. 4 autorského zákona,
- было с́jednáno, že užít své dílo – diplomovou práci nebo poskytnout licenci k jejímu využití mohu jen se souhlasem VŠB-TUO, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly VŠB-TUO na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše),
- беру на ве́домі́, že odevzdáním své práce souhlasím se zveřejněním své práce podle zákona č. 111/1998 Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších předpisů, bez ohledu na výsledek její obhajoby.

V Ostravě dne 30. 4. 2019

.....

Bc. Roman Kaňok

Poděkování

Děkuji vedoucímu mé diplomové práce, panu doc. RNDr. Petru Hlubinovi, CSc., jehož smysl pro detail mi pomohl práci dokončit.

Abstrakt

Tato diplomová práce se zabývá povrchovou plazmonovou rezonancí a senzorikou analytů využívající fázové detekce. V rámci práce jsou provedena měření spektrálních fázových posuvů mezi p - a s -polarizovanou vlnou v Kretschmannově konfiguraci rozšířené o dvojlomný krystal pro různé analyty a úhly dopadu. SPR struktura se skládá ze substrátu ze skla SF10, na které je deponována adhezní vrstva chromu a plazmonická vrstva zlata. K detekci fáze je využita metoda spektrální interferometrie. Experimentální výsledky ukazují, že modelová charakterizace optických parametrů zlaté vrstvy není vyhovující, proto je navržena nová metoda určování dielektrické funkce zlaté vrstvy. Na závěr je demonstrována použitelnost takto získané dielektrické funkce na měření fázového posuvu při různých úhlech dopadu pro dva analyty, vodu a roztok vody a etanolu.

Klíčová slova

povrchový plazmon, povrchová plazmonová rezonance, tenká vrstva zlata, fázový posuv, Kretschmannova konfigurace, spektrální interferometrie, analyt, voda, etanol

Abstract

This diploma thesis is focused on surface plasmon resonance and sensing using the phase detection. In this work, the phase shift between p - and s -polarized waves is measured in the Kretschmann configuration including a birefringent crystal for analytes at different angles of incidence. The SPR structure is composed of a substrate made of glass SF10 with an adhesion layer of chromium and a plasmonic layer of gold deposited on the substrate. A method of spectral interferometry is used in determining the phase shift. Experimental results show that the model characterization of the thin golden layer is not sufficient, therefore a new method of determination of the dielectric function of the golden layer is proposed. Finally, the feasibility of the method is demonstrated in measuring the phase response for two analytes, water and solution of water and ethanol.

Key words

surface plasmon, surface plasmon resonance, thin film of gold, phase shift, Kretschmann configuration, spectral interferometry, analyte, water, ethanol

Obsah

1	Úvod	1
2	Elektromagnetická teorie světla	3
2.1	Maxwellovy rovnice	3
2.2	Vlnová rovnice	4
2.3	Podmínky na rozhraní	5
2.4	Polarizace světla	7
2.5	Optické jevy na rozhraní	9
2.5.1	Zákon odrazu a lomu	9
2.5.2	Fresnelovy vztahy	11
2.5.3	Odraz na tenké vrstvě	13
2.6	Maticový formalismus	15
3	Optické vlastnosti látek	18
3.1	Model vázaných oscilátorů	18
3.1.1	Model volných oscilátorů	19
3.1.2	Sellmeierův a Cauchyho vztah	20
3.2	Efektivní prostředí	20
4	Povrchová plazmonová rezonance	22
4.1	Fyzika plazmonů	22
4.1.1	Objemové plazmony	22
4.1.2	Povrchové plazmony	23
4.1.3	Parametry povrchových plazmonů	27
4.2	Excitace povrchových plazmonů	27
4.2.1	Vazební hranol	27
4.2.2	Optická mřížka	29
4.2.3	Vlnovod	30
5	Experiment I	31
5.1	Experimentální sestava	31
5.2	Experimentální výsledky	31
5.3	Teoretická analýza	36
5.4	Teoretické výsledky	41
6	Experiment II	44
6.1	Experimentální sestava	44
6.2	Experimentální výsledky	45
6.3	Teoretická analýza	46
6.4	Optimalizace	48
6.5	Výsledky	50
6.5.1	Analyt s 0 wt% etanolu	53
6.5.2	Analyt s 50 wt% etanolu	54
7	Závěr	56
	Seznam použitých symbolů a značek	60

1 Úvod

Povrchový plazmon je pole oscilujících volných elektronů na rozhraní kovu a dielektrika. Vlastností plazmonů se využívalo již v historii, dlouho před tím, než byly fyzikálně popsány. Kovové částice zlata či stříbra s lokalizovanými povrchovými plazmony se tehdy využívaly k získání určitých barev skla a skleněných artefaktů, například známého Lykurgova poháru pocházejícího ze čtvrtého století [1]. Elektromagnetické pole povrchových plazmonů dosahuje své maximální hodnoty na rozhraní a exponenciálně zaniká do obou prostředí.

Jednou z nejpoužívanějších metod k excitaci povrchových plazmonů je metoda ATR (attenuated total reflection), která využívá p -polarizovaného světla v Kretschmannově konfiguraci (poprvé představena v roce 1968 Kretschmannem a Raetherem [2]). V této konfiguraci je využit vazební hranol s vysokým indexem lomu, na jehož základně je deponována tenká vrstva kovu. Světlo procházející hranolem se od vrstvy úplně odráží, vzniká evanescentní vlna, která excituje povrchový plazmon na rozhraní tenké vrstvy kovu a dielektrika, jež kov obklopuje z druhé strany. Při splnění rezonanční podmínky [2, 3] dojde k rezonanci, k jevu SPR (Surface Plasmon Resonance), který se projeví poklesem intenzity odraženého světla. Nezávisle na Kretschmannovi s Raetherem představil Otto ve stejném roce druhé velmi známé uspořádání k excitaci povrchových plazmonů [3]. Ottova konfigurace se od Kretschmannovy liší tím, že mezi vazebním hranolem a tenkou vrstvou kovu je úzká mezera s dielektrikem. K vybuzení plazmonů zde dochází na rozhraní tenké vrstvy kovu a dielektrika.

Protože jev SPR je velmi citlivý na lokální změnu indexu lomu analytu, své místo má především v senzorce. Měření SPR jevu lze provádět s polychromatickým světlem, kdy na určité vlnové délce, která se nazývá rezonanční, dojde k poklesu intenzity odraženého světla. Druhou variantou je měření s monochromatickým světlem ve spektru úhlů, kdy k poklesu intenzity dojde na rezonančním úhlu. Změna indexu lomu analytu potom vede k posuvu rezonanční vlnové délky nebo rezonančního úhlu. SPR jev byl již využit k měření biochemických reakcí [4], koncentrace [5], indexu lomu [6]. Jev SPR pronikl také do oblasti vláknové sensoriky. První vláknový senzor využívající SPR byl sestaven v roce 1992 Jorgensonem a Yeem [7]. Použili k tomu vícevidové vlákno a tenkou vrstvu stříbra a senzor byl určen k měření indexu lomu kapalin. Dosáhli citlivosti $7,5 \cdot 10^{-4}$ RIU/nm na vlnové délce 900 nm, kde RIU je Refractive Index Unit. Od té doby vzniklo mnoho dalších vláknových SPR senzorů k měření indexu lomu [8, 9], teploty [10, 9] nebo například koncentrace glycerolu [11].

Jev SPR se také projevuje fázovým posuvem mezi p - a s -polarizovanou světelnou vlnou, který se posouvá se změnou indexu lomu snímané látky. Fázový posuv lze měřit metodou spektrální interferometrie [12] v Kretschmannově uspořádání rozšířeném o dvojlomný krystal. Cílem této diplomové práce je využití fázové detekce u jevu povrchové plazmonové rezonance v Kretschmannově uspořádání pro materiálovou charakterizaci kovové vrstvy a pro sensoriku analytů. Důvodem pro materiálovou charakterizaci je skutečnost, že optické vlastnosti tenké vrstvy kovu nejsou dostatečně popsány, jak ukazují výsledky měření pro různé úhly dopadu. To je způsobeno nedokonalostmi povrchu vrstvy, například drsností či kontaminací. První tři části diplomové práce se věnují teoretickému základu, nezbytnému k popisu jevu SPR. V dalších dvou částech jsou představeny experimenty. První experiment se týká spektrálních měření při konstantním úhlu dopadu a sleduje se odezva pro různé analyty. Vzhledem k nesouladu experimentálních a teoretických výsledků je navržen druhý experiment, který slouží k určení dielektrické funkce zlata ve spektrální oblasti od 526 do 912 nm. Je zde využito 35 měření v rozsahu úhlů od $36,60^\circ$ do $41,73^\circ$. Optimalizace parametrů vyjádření die-

lektrické funkce zlata je provedena v softwarovém prostředí MATLAB. Na závěr je ukázána použitelnost optimalizovaných parametrů na měření fázových posuvů pro dva analyty - vodu a etanol rozpuštěný ve vodě.

2 Elektromagnetická teorie světla

Viditelné světlo spadá do části spektra elektromagnetického záření a jeho vlastnosti lze popsat pomocí teorie elektromagnetického pole. V této části budou uvedeny nebo odvozeny základní zákonitosti elektromagnetické teorie světla, jež budou tvořit fyzikální základ pro popis jevu povrchové plazmonové rezonance.

2.1 Maxwellovy rovnice

Základními vztahy popisující makroskopické elektromagnetické pole jsou Maxwellovy rovnice [13]. Jsou jimi jednotlivě Gaussův zákon pro elektrické pole, Ampérův zákon celkového nestacionárního proudu, Faradayův zákon elektromagnetické indukce a Gaussův zákon pro magnetické pole. V diferenciálním tvaru jsou tyto rovnice vyjádřeny jako

$$\nabla \cdot \mathbf{D} = \rho, \quad (2.1)$$

$$\nabla \times \mathbf{H} - \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} = \mathbf{j}, \quad (2.2)$$

$$\nabla \times \mathbf{E} + \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} = 0, \quad (2.3)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0, \quad (2.4)$$

kde \mathbf{D} a \mathbf{B} jsou po sobě vektory elektrické a magnetické indukce, ρ je hustota volného náboje, \mathbf{j} je vektor hustoty proudu, \mathbf{E} a \mathbf{H} jsou vektory intenzity elektrického a magnetického pole. Pokud uvažujeme i projevy prostředí, kterým se elektromagnetická vlna šíří, je třeba uvést tři doplňující vztahy [13]

$$\mathbf{D} = \epsilon \mathbf{E} = \epsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P}, \quad (2.5)$$

$$\mathbf{B} = \mu \mathbf{H} = \mu_0 (\mathbf{H} + \mathbf{M}), \quad (2.6)$$

$$\mathbf{j} = \gamma \mathbf{E}. \quad (2.7)$$

První vztah (2.5) popisuje závislost mezi vektorem elektrické indukce, intenzity a elektrické polarizace \mathbf{P} , přičemž ϵ je permitivita prostředí a ϵ_0 je permitivita vakua. Platí $\epsilon = \epsilon_0 \epsilon_r$, kde ϵ_r je relativní permitivita prostředí. Druhý vztah (2.6) je definován analogicky pro veličiny magnetického pole. Udává závislost mezi vektorem magnetické intenzity, indukce a magnetizace \mathbf{M} , přičemž μ je permeabilita prostředí, μ_0 permeabilita vakua a platí $\mu = \mu_0 \mu_r$. Třetí rovnice (2.7) je Ohmův zákon, kde γ je měrná vodivost prostředí. Materiálové vztahy (2.5) a (2.6) platí pro izotropní prostředí, kde permitivita a permeabilita i měrná vodivost prostředí jsou skaláry.

Pro lepší porozumění a také pro zdůvodnění některých následujících výpočtů, například podmínek na rozhraní, je vhodné uvést Maxwellovy rovnice i v integrálním tvaru. Rovnici (2.1) zintegrujeme přes objem V a dostaneme

$$\int_V \nabla \cdot \mathbf{D} \, dV = \int_V \rho \, dV.$$

Levou stranu rovnice nyní upravíme pomocí Gaussovy matematické věty, podle které je objemový integrál divergence vektoru roven integrálu tohoto vektoru přes uzavřenou plochu a máme

$$\oint_S \mathbf{E} \cdot d\mathbf{S} = \frac{Q}{\epsilon}, \quad (2.8)$$

kde jsme využili rovnice (2.5) a $Q = \int_V \rho dV$ je celkový náboj v objemu V . Analogický postup lze aplikovat na čtvrtou Maxwellovu rovnici (2.3) kdy dostaneme

$$\oint_S \mathbf{B} \cdot d\mathbf{S} = 0, \quad (2.9)$$

Druhou Maxwellovu rovnici (2.2) zintegrujeme přes uzavřenou S a levou stranu upravíme pomocí Stokesovy matematické věty, podle které je integrál z rotace vektoru přes uzavřenou plochu roven integrálu tohoto vektoru přes uzavřenou křivku. Máme

$$\oint_l \mathbf{H} \cdot d\mathbf{l} = \frac{\partial \psi}{\partial t} + I, \quad (2.10)$$

kde $\psi = \int_S \mathbf{D} \cdot d\mathbf{S}$ je tok elektrického pole plochou S a $I = \int_S \mathbf{j} \cdot d\mathbf{S}$ je celkový proud. Analogickým postupem, tedy zintegrováním přes plochu S a použitím Stokesovy matematické věty, lze odvodit ze vztahu (2.4) rovnici

$$\oint_l \mathbf{E} \cdot d\mathbf{l} = -\frac{\partial \Phi}{\partial t}, \quad (2.11)$$

kde $\Phi = \int_S \mathbf{B} \cdot d\mathbf{S}$ je magnetický indukční tok. Vztahy (2.8) - (2.11) představují Maxwellovy rovnice v integrálním tvaru.

2.2 Vlnová rovnice

Uvažujme nyní prostředí, které je homogenní, lineární, bez volných nábojů, izotropní a nevodivé. Pomocí materiálových vztahů lze Maxwellovy rovnice přepsat do tvaru

$$\nabla \cdot \mathbf{E} = 0, \quad (2.12)$$

$$\nabla \times \mathbf{H} = \epsilon \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t}, \quad (2.13)$$

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\mu \frac{\partial \mathbf{H}}{\partial t}, \quad (2.14)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{H} = 0. \quad (2.15)$$

Použijeme-li operaci rotace na rovnici (2.14), podle pravidel o dvojnásobném vektorovém součinu dostaneme

$$\nabla \times (\nabla \times \mathbf{E}) = \nabla(\nabla \cdot \mathbf{E}) - \nabla^2 \mathbf{E} = -\mu \nabla \times \frac{\partial \mathbf{H}}{\partial t}, \quad (2.16)$$

kde člen $\nabla(\nabla \cdot \mathbf{E})$ je roven nule. Dostáváme

$$-\nabla^2 \mathbf{E} = -\mu \nabla \times \frac{\partial \mathbf{H}}{\partial t}, \quad (2.17)$$

proto

$$\nabla^2 \mathbf{E} = \mu \frac{\partial}{\partial t} (\nabla \times \mathbf{H}). \quad (2.18)$$

Dosadíme-li z (2.13), potom pro vektor intenzity elektrického pole platí

$$\nabla^2 \mathbf{E} - \frac{1}{v^2} \frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial t^2} = 0, \quad (2.19)$$

což je vlnová rovnice pro intenzitu elektrického pole a $1/v^2 = \epsilon\mu$, kde v je rychlost postupující vlny. Podobně lze odvodit vlnovou rovnici pro intenzitu magnetického pole

$$\nabla^2 \mathbf{H} - \frac{1}{v^2} \frac{\partial^2 \mathbf{H}}{\partial t^2} = 0. \quad (2.20)$$

Řešení, která vyhovují rovnicím (2.19) a (2.20), reprezentují vlny, které se prostředím mohou šířit. Jedním z takovýchto možných řešení je rovinná monochromatická vlna

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{E}_0 \cos(\omega t - \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) = \text{Re}\{\mathbf{E}_0 e^{i(\omega t - \mathbf{k} \cdot \mathbf{r})}\}, \quad (2.21)$$

kde \mathbf{E}_0 je amplituda, \mathbf{k} je vlnový vektor, který má směr šíření vlny a jeho velikost je vlnové číslo

$$|\mathbf{k}| = k = \frac{2\pi}{\lambda} n, \quad (2.22)$$

kde λ je vlnová délka ve vakuu a n je index lomu prostředí. Pokud je vektor $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t)$ závislý na čase podle $e^{i\omega t}$, lze složku vektoru závislou na čase separovat od složky závislé prostorově a dostaneme po dosazení do vlnové rovnice (2.19)

$$(\nabla^2 + \mathbf{k}^2) \mathbf{E}(\mathbf{r}) = 0. \quad (2.23)$$

Vztah (2.23) se nazývá Helmholtzova rovnice.

Zabývejme se nyní ještě třetí Maxwellovou rovnicí (2.3) v diferenciálním tvaru. Po užití rotace na levé straně a zderivování pravé strany, při uvážení rovinné harmonické vlny, dostaneme

$$-i\mathbf{k} \times \mathbf{E} = -i\omega \mathbf{B}, \quad (2.24)$$

proto

$$\mathbf{B} = \frac{\mathbf{k} \times \mathbf{E}}{\omega}, \quad (2.25)$$

nebo také

$$\mathbf{H} = \frac{\mathbf{k} \times \mathbf{E}}{\mu\omega}. \quad (2.26)$$

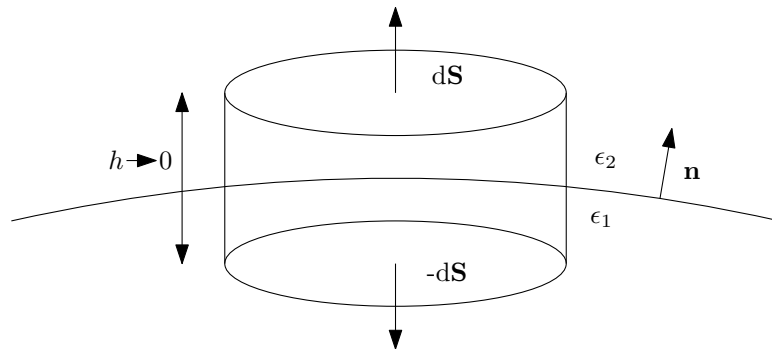
Má-li vlnový vektor \mathbf{k} směr šíření vlny, ze vztahu (2.26) lze vidět, že vektory elektrické a magnetické intenzity jsou na tento směr kolmé a zároveň jsou kolmé na sebe.

2.3 Podmínky na rozhraní

Na rozhraní dvou prostředí s různými dielektrickými funkcemi se veličiny polí mohou měnit spojitě či nespojitě. K odvození hraničních podmínek, popisujících chování elektromagnetické vlny na takovémto rozhraní, použijeme Maxwellovy rovnice v integrálním tvaru. Podle první Maxwellovy rovnice (2.8) se tok vektoru indukce elektrického pole uzavřenou plochou rovná hustotě náboje v objemu uzavřeném touto plochou

$$\oint_S \mathbf{D} \cdot \mathbf{n} dS = \int_V \rho dV. \quad (2.27)$$

Na myšleném rozhraní proto sestrojme uzavřenou válcovou plochu, jako na obrázku 2.1. Příspěvky k indukci \mathbf{D}_1 a \mathbf{D}_2 procházející podstavami válce považujeme za konstantní, a protože výška válce h se limitně blíží nule, můžeme příspěvky od stěny válce považovat za nulové.



Obrázek 2.1: Uzavřená válcová plocha na rozhraní dvou prostředí

Máme tedy

$$\mathbf{D}_2 \cdot \mathbf{n} dS - \mathbf{D}_1 \cdot \mathbf{n} dS = \sigma dS,$$

kde σ je plošná hustota náboje a využili jsme vztahu

$$\int \sigma dS = \lim_{h \rightarrow 0} \int \rho dV.$$

Po úpravě dostaneme

$$D_{n2} - D_{n1} = \sigma. \quad (2.28)$$

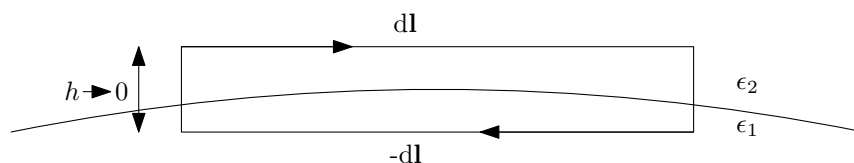
Podle získaného vztahu se na rozhraní dvou prostředí mění normálová složka elektrické indukce nespojitě o hodnotu σ . Analogicky lze odvodit podmínku pro rovnici (2.4), kdy dostaneme

$$B_{n2} - B_{n1} = 0, \quad (2.29)$$

což znamená, že normálová složka indukce magnetického pole se zachovává. Podle třetí Maxwellovy rovnice (2.11) je integrál z elektrické intenzity po uzavřené křivce roven časové derivaci magnetického indukčního toku

$$\oint_l \mathbf{E} \cdot d\mathbf{l} = -\frac{\partial \Phi}{\partial t}.$$

Na rozhraní dvou prostředí zvolme integrační cestu ve tvaru obdélníka, jako je na obrázku 2.2.



Obrázek 2.2: Integrační cesta na rozhraní

Pokud je tedy výška integrační cesty zanedbatelná, l je její délka a E_{t1} a E_{t2} jsou složky intenzity elektrického pole na obou stranách rozhraní, dostaneme pro časově neproměnné pole

$$E_{t2}l - E_{t1}l = 0,$$

a tedy

$$E_{t2} - E_{t1} = 0. \quad (2.30)$$

Vztah nám říká, že tečná složka vektoru elektrické intenzity se zachovává. Obdobně postupujeme při odvození hraniční podmínky ze vztahu (2.10), kdy opět pro časově neproměnné pole získáme

$$H_{t2} - H_{t1} = j_s, \quad (2.31)$$

kde j_s je plošná hustota proudu a využili jsme

$$\lim_{h \rightarrow 0} \int j dV = \int j_s dS. \quad (2.32)$$

Vztah nám říká, že na rozhraní dvou různých dielektrických materiálů tečná složka magnetického pole skokově o hodnotu j_s .

Získali jsme soustavu čtyř rovnic, které popisují chování veličin elektromagnetického pole na rozhraní dvou prostředí s nenulovou hustotou náboje σ , resp. proudu j_s

$$D_{n2} - D_{n1} = \sigma,$$

$$B_{n2} - B_{n1} = 0,$$

$$E_{t2} - E_{t1} = 0,$$

$$H_{t2} - H_{t1} = j_s.$$

2.4 Polarizace světla

Vektory elektrické intenzity \mathbf{E} a magnetické intenzity \mathbf{H} jsou na sebe navzájem kolmé a jsou také kolmé na vlnový vektor \mathbf{k} , který má směr šíření elektromagnetické vlny, jak bylo ukázáno z rovnice (2.25). Konkrétní směr vektoru elektrické intenzity \mathbf{E} je důležitým parametrem, pomocí kterého je určen polarizační stav světla. Uvažujme monochromatickou rovinnou vlnu postupující ve směru osy z . Vektor elektrické intenzity bude mít složky

$$E_x = A_x \cos(\tau + \phi_x), \quad (2.33)$$

$$E_y = A_y \cos(\tau + \phi_y), \quad (2.34)$$

kde $\tau = \omega t - \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}$ a A_x a A_y jsou amplitudy. Rovnice (2.33) a (2.34) můžeme upravit s použitím goniometrického vzorce $\cos(\alpha + \beta) = \cos \alpha \cos \beta - \sin \alpha \sin \beta$ do podoby

$$\frac{E_x}{A_x} = \cos \tau \cos \phi_x - \sin \tau \sin \phi_x, \quad (2.35)$$

$$\frac{E_y}{A_y} = \cos \tau \cos \phi_y - \sin \tau \sin \phi_y. \quad (2.36)$$

Rovnici (2.35) vynásobíme $\sin \phi_y$ a rovnici (2.36) vynásobíme $\sin \phi_x$ a rovnice od sebe odečteme, po úpravě získáme

$$\frac{E_x}{A_x} \sin \phi_y + \frac{E_y}{A_y} \sin \phi_x = \cos \tau \sin(\phi_y - \phi_x). \quad (2.37)$$

Dále vynásobme rovnici (2.35) $\cos \phi_y$ a rovnici (2.36) $\cos \phi_x$, rovnice opět odečteme a po úpravě dostaneme

$$\frac{E_x}{A_x} \cos \phi_y + \frac{E_y}{A_y} \cos \phi_x = \sin \tau \sin (\phi_y - \phi_x). \quad (2.38)$$

Po sečtení kvadrátu rovnic (2.37) a (2.38) dostaneme obecný předpis elipsy

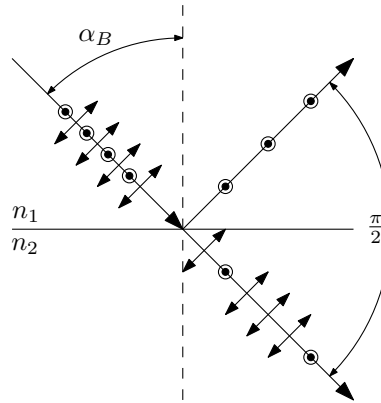
$$\left(\frac{E_x}{A_x}\right)^2 - \left(\frac{E_y}{A_y}\right)^2 + 2\frac{E_x E_y}{A_x A_y} \cos \phi = \sin \phi. \quad (2.39)$$

kde $\phi = \phi_y - \phi_x$. Pokud bude rozdíl fází $\phi_y - \phi_x \neq 0$, koncový bod vektoru \mathbf{E} bude v rovině xy opisovat elipsu a světlo bude elipticky polarizované. Při rozdílu fází $\phi_y - \phi_x \pm \pi/2$ a zároveň $A_x = A_y = A$ bude mít rovnice (2.39) tvar

$$E_x^2 + E_y^2 = A^2, \quad (2.40)$$

koncový bod vektoru \mathbf{E} tedy bude opisovat kružnici a hovoříme o kruhové polarizaci. Podle smyslu obíhání je kruhová polarizace pravotočivá nebo levotočivá, což se obvykle určuje z pohledu proti směru postupu vlny. Dalším speciálním případem je lineární polarizace, kdy je rozdíl fází $\phi_y - \phi_x = n\pi$ ($n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$), případně je-li jedna z amplitud A_x nebo A_y rovna nule. Pokud je v takovém případě směr vektoru \mathbf{E} rovnoběžný s rovinou dopadu, hovoříme o p polarizaci (nebo také TE - transversálně elektrická), je-li směr vektoru \mathbf{E} kolmý na rovinu dopadu, jedná se o s polarizaci (také TM - transversálně magnetická). Většina zdrojů světla vysílá nepolarizované záření, kdy vektory \mathbf{E} a \mathbf{H} kmitají nahodilými směry.

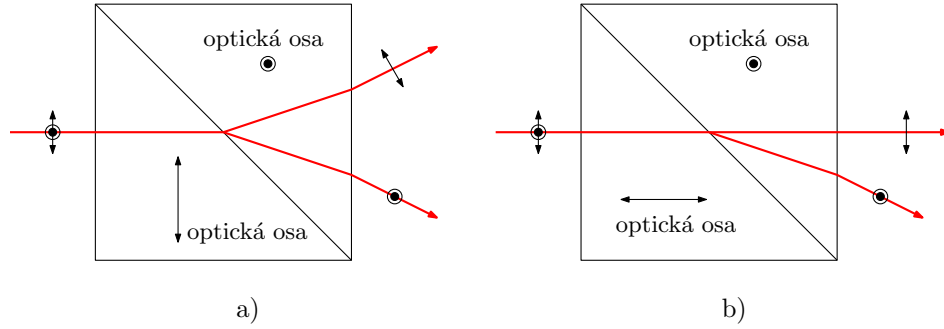
Polarizaci lze provést například odrazem či lomem. Dopadá-li svazek světla pod určitým úhlem α_B , pro který platí $\tan \alpha_B = \frac{n_1}{n_2}$, odražený svazek bude plně s -polarizován. Lomený svazek bude částečně p -polarizován a s odraženým svazek bude svírat pravý úhel, náčrt jevu je na obrázku 2.3. Úhel α_B se nazývá Brewsterův úhel a tento jev je principem funkce některých polarizátorů, zařízení určených k úpravě polarizačního stavu světla.



Obrázek 2.3: Lom světla po Brewsterovým úhlem.

K polarizaci se dá využít i lom světla na povrchu dvojlomného krystalu, který je charakterizován dvojlomem $B_f = n_o - n_e$, kde n_o je řádný index lomu a n_e je mimořádný index lomu. V takovémto krystalu existuje optická osa, která určuje směr, ve kterém materiál nevykazuje dvojlom. V každém jiném směru bude rychlost postupu vlny a úhel lomu odlišný pro každou ze dvou ortogonálních polarizací. Polarizátory, které využívají tohoto jevu, jsou polarizační děliče svazků a vznikají složením dvou

krystalů s různými orientacemi optických os. Schémata dvou takovýchto polarizačních děličů jsou na obrázku 2.4. V rámci experimentální části této práce je dvojlomný krystal využit k vytvoření fázového rozdílu mezi *s*- a *p*-polarizovanou vlnou.



Obrázek 2.4: Polarizační děliče svazků: a) Wollastonův hranol; b) Rochonův hranol.

Jak bude ukázáno v následující části práce, na polarizaci elektromagnetické vlny je závislá intenzita odraženého a propuštěného světla.

2.5 Optické jevy na rozhraní

V části 2.3 byly pomocí Maxellových rovnic odvozeny podmínky na rozhraní dvou prostředí. Získané poznatky budou nyní využity k odvození základních zákonů odrazu a lomu, komplexních koeficientů odrazivosti a propustnosti určených Fresnelovými vztahy a koeficientů odrazivosti pro jednu a více tenkých vrstev. Také budou uvedeny základy Yehova maticového formalismu a možnosti jeho využití pro popis jevů na rozhraní.

2.5.1 Zákon odrazu a lomu

K odvození zákona odrazu a lomu z teorie elektromagnetického pole uvažujme rozhraní dvou prostředí s různými indexy lomu n_1 a n_2 , které je rovnoběžné s osou x a prochází počátkem osy y . Nad rozhraním, v prostředí (1), je pole superpozicí dopadající a odražené vlny. V druhém prostředí (2) je pole tvořeno jen prošlou vlnou.

Dopadající rovinnou monochromatickou vlnu můžeme charakterizovat pomocí vektorů intenzit elektrického a magnetického pole

$$\mathbf{E}_1(\mathbf{r}, t) = \mathbf{E}_{01} e^{i(\omega_1 t - \mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{r})}, \quad (2.41)$$

$$\mathbf{H}_1(\mathbf{r}, t) = \mathbf{H}_{01} e^{i(\omega_1 t - \mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{r})}, \quad (2.42)$$

kde \mathbf{k} je vlnový vektor kolmý na osu z a tedy platí: $\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} = k_x x + k_y y$.

Proto

$$\mathbf{E}_1(\mathbf{r}, t) = \mathbf{E}_{01} e^{i(\omega_1 t - k_{1x} x - k_{1y} y)}, \quad (2.43)$$

$$\mathbf{H}_1(\mathbf{r}, t) = \mathbf{H}_{01} e^{i(\omega_1 t - k_{1x} x - k_{1y} y)}. \quad (2.44)$$

Prošlou vlnu popíšeme jako

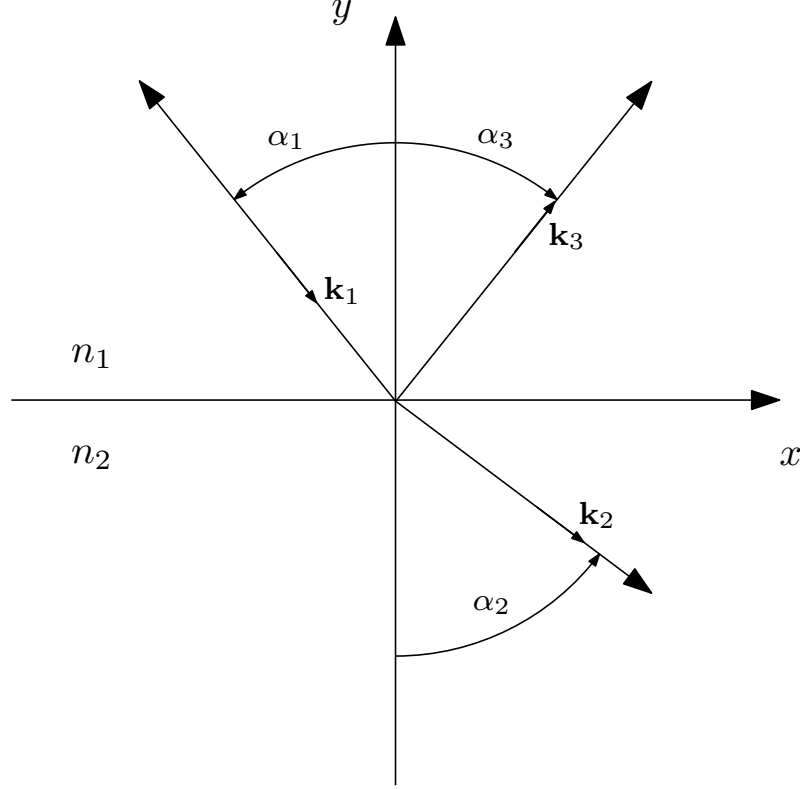
$$\mathbf{E}_2(\mathbf{r}, t) = \mathbf{E}_{02} e^{i(\omega_2 t - k_{2x} x - k_{2y} y)}, \quad (2.45)$$

$$\mathbf{H}_2(\mathbf{r}, t) = \mathbf{H}_{02}e^{i(\omega_2 t - k_{2x}x - k_{2y}y)}, \quad (2.46)$$

a vlnu odraženou odraženou jako

$$\mathbf{E}_3(\mathbf{r}, t) = \mathbf{E}_{03}e^{i(\omega_3 t - k_{3x}x - k_{3y}y)}, \quad (2.47)$$

$$\mathbf{H}_3(\mathbf{r}, t) = \mathbf{H}_{03}e^{i(\omega_3 t - k_{3x}x - k_{3y}y)}. \quad (2.48)$$



Obrázek 2.5: Schéma dopadu vlny na rozhraní

Pro tečné složky intenzity elektrického a magnetického pole na rozhraní (pro $y = 0$) platí

$$\mathbf{E}_{01}e^{i(\omega_1 t - k_{1x}x)} + \mathbf{E}_{03}e^{i(\omega_3 t - k_{3x}x)} = \mathbf{E}_{02}e^{i(\omega_2 t - k_{2x}x)}, \quad (2.49)$$

$$\mathbf{H}_{01}e^{i(\omega_1 t - k_{1x}x)} + \mathbf{H}_{03}e^{i(\omega_3 t - k_{3x}x)} = \mathbf{H}_{02}e^{i(\omega_2 t - k_{2x}x)}, \quad (2.50)$$

což musí platit pro všechny body rozhraní a časy, i pro $x = 0$ nebo $t = 0$, z čehož plyne, že úhlová frekvence všech vln musí být stejná

$$\omega_1 = \omega_3 = \omega_2. \quad (2.51)$$

Rovněž je pro všechny vlny stejná složka x vlnového vektoru \mathbf{k}

$$k_{x1} = k_{3x} = k_{2x}. \quad (2.52)$$

Protože velikost \mathbf{k} určíme vztahem $k^2 = n^2\omega^2/c^2$, můžeme psát

$$\frac{k_1^2}{n_1^2} = \frac{k_2^2}{n_2^2} = \frac{k_3^2}{n_1^2}. \quad (2.53)$$

Tedy $k_1^2 = k_3^2$, což, pokud rozložíme vlnový vektor do x a y složek, nám dá $k_{1x}^2 + k_{1y}^2 = k_{3x}^2 + k_{3y}^2$. Z rovnice (2.52) víme, že x -ová složka vlnového vektoru je stejná, a tedy

$$k_{1y} = \pm k_{3y}, \quad (2.54)$$

přičemž smysl má řešení se záporným znaménkem, protože složka y vlnového vektoru dopadající vlny má opačný smysl, než složka y vlnového vektoru odražené vlny. Rovnice (2.52) a (2.54) jsou vyjádřením zákona odrazu, tedy že úhel dopadu je roven úhlu odrazu. Nyní se podívejme na vlnu prošlou. Víme již, že platí

$$k_{1x} = k_{2x}, \quad \frac{k_2^2}{n_2^2} = \frac{k_1^2}{n_1^2}. \quad (2.55)$$

A pokud $k_{1x}/k_1 = \sin \alpha_1$ a $k_{2x}/k_2 = \sin \alpha_2$, pak z rovnice (2.55) dostaneme

$$n_1 \sin \alpha_1 = n_2 \sin \alpha_2, \quad (2.56)$$

což je známý Snellův zákon lomu.

2.5.2 Fresnelovy vztahy

Koeficienty odrazivosti a propustnosti elektromagnetické vlny na rozhraní dvou prostředí popisují Fresnelovy vztahy, které vycházejí z okrajových podmínek Maxwellových rovnic. Uvažujme opět rozhraní dvou prostředí s různými indexy lomu n_1 a n_2 , které je tvořeno osou x a prochází počátkem osy y . Hledáme poměr amplitud odražené vlny ku dopadající, tedy $r = E_3/E_1$. Řešení budou různá pro s a pro p polarizaci.

• s polarizace

Vektor elektrické intenzity \mathbf{E}_i v s -polarizované vlně má směr kolmý na rovinu dopadu a vektor intenzity magnetického pole \mathbf{H}_i je rovnoběžný s rovinou dopadu, jak je vidět na obrázku 2.6. Index $i = 1, 2$ označuje prostředí.

Z podmínek na rozhraní plyne spojitost tečných složek intenzit elektrického a magnetického pole. Nad rozhraním, v prostředí (1), je pole superpozicí dopadající a odražené vlny. V druhém prostředí (2) je pole tvořeno jen prošlou vlnou. Pro amplitudy E_i a H_i můžeme psát

$$E_1 + E_3 = E_2, \quad (2.57)$$

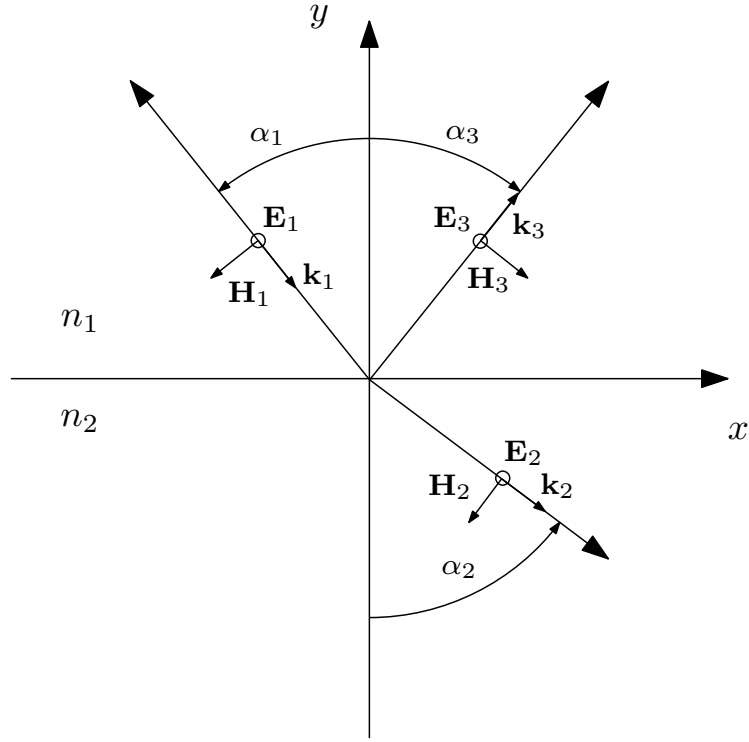
$$H_1 \cos \alpha_1 + H_3 \cos \alpha_3 = H_2 \cos \alpha_2. \quad (2.58)$$

Z předchozí části je známo, že úhel dopadu $\alpha_1 = -\alpha_3$, kde α_3 je úhel odrazu. Ze vztahu (2.26) dále plyne

$$H_i = \frac{1}{\omega \mu_i} k E_i = \sqrt{\frac{\epsilon_i}{\mu_i}} E_i, \quad (2.59)$$

rovnici (2.58) proto můžeme upravit do tvaru

$$\sqrt{\frac{\epsilon_1}{\mu_1}} E_1 \cos \alpha_1 - \sqrt{\frac{\epsilon_1}{\mu_1}} E_3 \cos \alpha_1 = \sqrt{\frac{\epsilon_2}{\mu_2}} E_2 \cos \alpha_2. \quad (2.60)$$



Obrázek 2.6: Dopad s-polarizované vlny na rozhraní dvou prostředí

Po dosazení E_2 z rovnice (2.57) do rovnice (2.60) získáme pro poměr $\frac{E_3}{E_1}$

$$\frac{E_3}{E_1} = \frac{\sqrt{\frac{\epsilon_1}{\mu_1}} \cos \alpha_1 - \sqrt{\frac{\epsilon_2}{\mu_2}} \cos \alpha_2}{\sqrt{\frac{\epsilon_1}{\mu_1}} \cos \alpha_1 + \sqrt{\frac{\epsilon_2}{\mu_2}} \cos \alpha_2}. \quad (2.61)$$

Pro prostředí, které není magnetické, platí $\mu = \mu_0$ a proto můžeme psát $\sqrt{\frac{\epsilon_i}{\mu_i}} = n_i \sqrt{\frac{\epsilon_0}{\mu_0}}$, po dosazení do 2.61 a úpravě dostaneme Fresnelův vztah pro s-polarizovanou vlnu

$$r_s = \frac{n_1 \cos \alpha_1 - n_2 \cos \alpha_2}{n_1 \cos \alpha_1 + n_2 \cos \alpha_2}. \quad (2.62)$$

Koeficient propustnosti dostaneme analogickým postupem jako poměr $t_s = E_2/E_1$

$$t_s = \frac{2n_1 \cos \alpha_1}{n_1 \cos \alpha_1 + n_2 \cos \alpha_2}. \quad (2.63)$$

• p polarizace

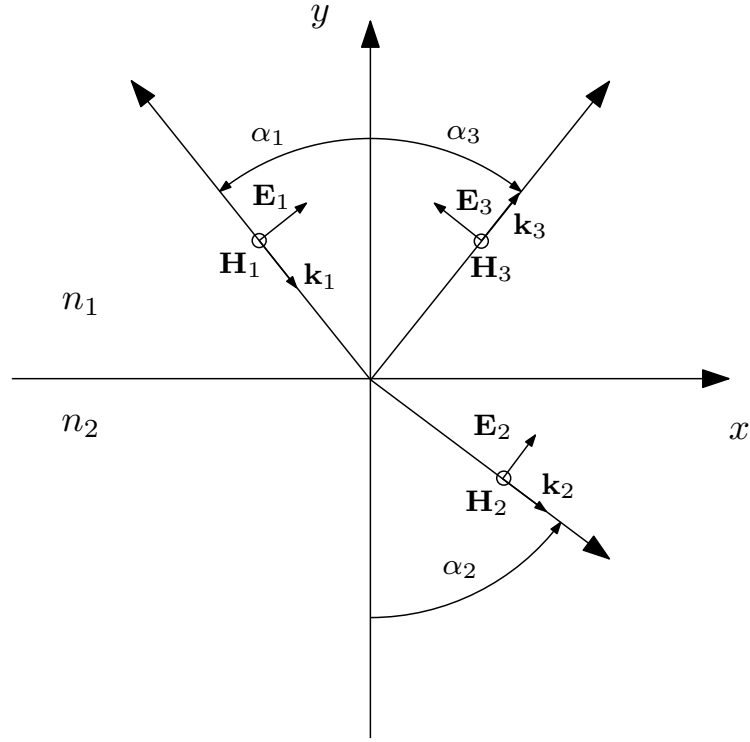
Vektor elektrické intenzity \mathbf{E} má v tomto případě směr rovnoběžný s rovinou dopadu vlny a vektor magnetické intenzity \mathbf{H} je na rovinu dopadu kolmý, jak je vidět z obrázku 2.7. Na rozhraní platí

$$E_1 \cos \alpha_1 + E_3 \cos \alpha_3 = E_2 \cos \alpha_2, \quad (2.64)$$

$$H_1 + H_3 = H_2. \quad (2.65)$$

Vztah (2.65) přepíšeme pomocí (2.59) do tvaru

$$\sqrt{\frac{\epsilon_1}{\mu_1}} E_1 + \sqrt{\frac{\epsilon_1}{\mu_1}} E_3 = \sqrt{\frac{\epsilon_2}{\mu_2}} E_2, \quad (2.66)$$



Obrázek 2.7: Dopad p -polarizované vlny na rozhraní dvou prostředí

vyjádříme z něj E_2 a dosadíme do (2.64). Po uvažení $\alpha_1 = -\alpha_3$ dostaneme pro poměr $\frac{E_3}{E_1}$

$$\frac{E_3}{E_1} = \frac{\cos \alpha_1 - \sqrt{\frac{\epsilon_1}{\mu_1}} \sqrt{\frac{\mu_2}{\epsilon_2}} \cos \alpha_2}{\cos \alpha_1 + \sqrt{\frac{\epsilon_1}{\mu_1}} \sqrt{\frac{\mu_2}{\epsilon_2}} \cos \alpha_2}. \quad (2.67)$$

Po úpravě získáme Fresnelův vztah pro p -polarizovanou vlnu

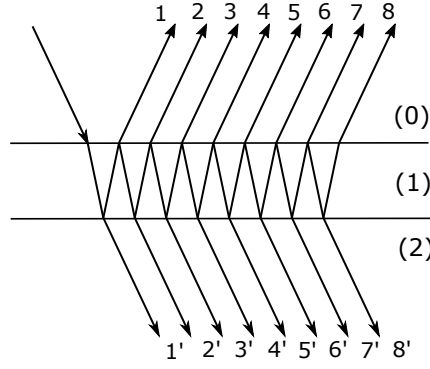
$$r_s = \frac{n_2 \cos \alpha_1 - n_1 \cos \alpha_2}{n_2 \cos \alpha_1 + n_1 \cos \alpha_2}. \quad (2.68)$$

Koeficient propustnosti $t_p = \frac{E_2}{E_1}$ bude mít tvar

$$t_p = \frac{2n_1 \cos \alpha_1}{n_2 \cos \alpha_1 + n_1 \cos \alpha_2}. \quad (2.69)$$

2.5.3 Odraz na tenké vrstvě

Fresnelovy vztahy platí pro jedno rozhraní. Chceme-li určit koeficient odrazivosti pro jedno či vícevrstvou strukturu, můžeme jej vyjádřit pomocí Airyho vztahů [14]. Pro jejich odvození uvažujme situaci jako na obrázku 2.8. Máme prostředí (0) s indexem lomu n_0 , tenkou vrstvou (1) tloušťky d a s indexem lomu n_1 a prostředí (2) charakterizované indexem lomu n_2 . Rozhraní mezi prostředím (0) a (1) jsou charakterizována koeficienty odrazivosti $r_{s,p}^{ab}$ a koeficienty propustnosti $t_{s,p}^{ab}$, kde indexy $a = 1, 2, 3$ a $b = 1, 2, 3$ určují prostředí. Vlna dopadá shora na rozhraní (01) pod úhlem α , část se odrazí dle koeficientu $r_{s,p}^{01}$ a část rozhraním projde do prostředí (1) podle koeficientu $t_{s,p}^{01}$. Po průchodu prostředím dopadá na druhé rozhraní (12), kde se část odrazí podle $r_{s,p}^{12}$ a opět prochází prostředím (1), dostává se k prvnímu rozhraní (10), kudy část vlny prochází ven podle $t_{s,p}^{10}$. Změna fázového členu vlny průchodem prostředím (1) je dána jako $e^{-ik_z d}$.



Obrázek 2.8: Mnohonásobný odraz na tenké vrstvě.

Vlnu na obrázku označenou číslem 1 tedy dostaneme násobením příslušných koeficientů

$$t_{s,p}^{01} e^{-ik_z d} r_{s,p}^{12} e^{-ik_z d} t_{s,p}^{10}. \quad (2.70)$$

Pro vlnu označenou číslem 2 je koeficient odrazivosti určen jako

$$t_{s,p}^{01} e^{-ik_z d} r_{s,p}^{12} e^{-ik_z d} r_{s,p}^{10} e^{-ik_z d} r_{s,p}^{12} e^{-ik_z d} t_{s,p}^{10}. \quad (2.71)$$

Vidíme, že vlnu označenou číslem 3 určíme přidáním členu $r_{s,p}^{10} e^{-ik_z d} r_{s,p}^{12} e^{-ik_z d}$ do vztahu (2.71). Ve vyjádření koeficientu odrazivosti každé další vlny přibude tento člen a součet všech těchto koeficientů odrazivosti můžeme napsat jako

$$r_{s,p}^{012} = r_{s,p}^{01} + [1 + r_{s,p}^{10} r_{s,p}^{12} e^{-i2k_z d} + (r_{s,p}^{10} r_{s,p}^{12} e^{-i2k_z d})^2 + \underbrace{(r_{s,p}^{10} r_{s,p}^{12} e^{-i2k_z d})^3 + \dots}_Q] \cdot t_{s,p}^{01} r_{s,p}^{12} t_{s,p}^{10} e^{-i2k_z d}.$$

Výraz v hranaté závorce je geometrickou řadou a protože její kvocient označený Q je menší než 1, řada je konvergentní a součet všech jejích členů lze určit podle

$$S = \frac{1}{1 - Q}.$$

Koeficient odrazivosti pro jednu tenkou vrstvu má tvar

$$r_{s,p}^{012} = r_{s,p}^{01} + \frac{t_{s,p}^{01} r_{s,p}^{12} t_{s,p}^{10} e^{-i2k_z d}}{1 - r_{s,p}^{10} r_{s,p}^{12} e^{-i2k_z d}} = \frac{r_{s,p}^{01} + r_{s,p}^{12} e^{-i2k_z d}}{1 + r_{s,p}^{01} r_{s,p}^{12} e^{-i2k_z d}}, \quad (2.72)$$

kde jsme využili vztahy reverzibility [14] platící mezi dopřednými a zpětnými koeficienty odrazivosti a propustnosti

$$t_s^{ji} = 1 - r_s^{ij}, \quad (2.73)$$

$$t_p^{ji} = \frac{n_i}{n_j} (1 - r_s^{ij}), \quad (2.74)$$

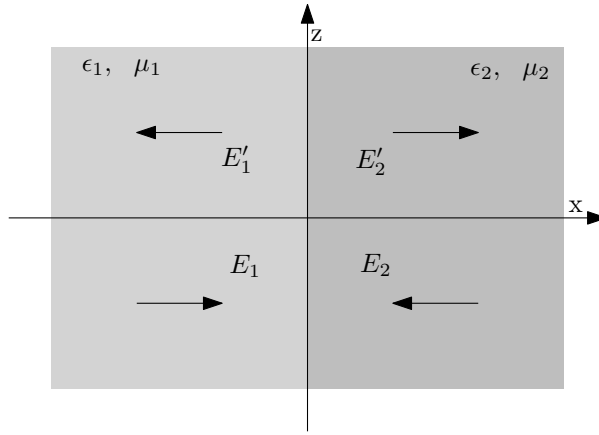
$$r_{s,p}^{ji} = -r_{s,p}^{ij}. \quad (2.75)$$

2.6 Maticový formalismus

Šíření světla v mnohovrstvých a periodických systémech lze také efektivně popsat pomocí matic. V této části budou uvedeny základy Yehova maticového formalismu a uvedeny možnosti využití v rámci práce. Podrobný popis formalismu je uveden v referenci [14]. Uvažujme opět jednoduché rozhraní dvou prostředí, které je tvořeno osou z a prochází počátkem osy x , jak je znázorněno na obrázku 2.9. Prostory jsou charakterizovány permitivitou ϵ_i a permeabilitou μ_i , kde $i = 1, 2$ je index označující dané prostředí. Jako obecné řešení vlnové rovnice může být uvažována superpozice dopadající a odražené vlny v každém z prostředí, to znamená

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_1 e^{i(\omega t - i\mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{r})} + \mathbf{E}'_1 e^{i(\omega t - \mathbf{k}'_1 \cdot \mathbf{r})}, \quad \text{pro } x > 0, \quad (2.76)$$

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_2 e^{i(\omega t - i\mathbf{k}_2 \cdot \mathbf{r})} + \mathbf{E}'_2 e^{i(\omega t - \mathbf{k}'_2 \cdot \mathbf{r})}, \quad \text{pro } x < 0. \quad (2.77)$$



Obrázek 2.9: Rozhraní dvou prostředí.

Řešení se liší pro s a p polarizaci, nejprve se zabývejme s polarizací. Vektor elektrické intenzity je kolmý na rovinu dopadu a vektor magnetické intenzity je s ní rovnoběžný. Z podmínek na rozhraní je známo, že tečná složka vektoru intenzity elektrického i magnetického pole se zachovává. Na rozhraní $x = 0$ tedy platí

$$E_{z1} + E'_{z1} = E_{z2} + E'_{z2}, \quad (2.78)$$

$$H_{z1} + H'_{z1} = H_{z2} + H'_{z2}. \quad (2.79)$$

K výpočtu intenzity magnetického pole využijeme třetí Maxwellovu rovnici (2.3), ze které při uvážení materiálového vztahu $\mathbf{B} = \mu\mathbf{H}$ dostaneme pro tečnou složku magnetického pole výraz

$$H_z = -i \frac{1}{\omega \mu} \frac{\partial E_y}{\partial x}. \quad (2.80)$$

Dosadíme do něj rovnice (2.76) a (2.77) a zderivujeme. S uvážením (2.79) máme

$$\sqrt{\frac{\epsilon_1}{\mu_1}} (E_1 - E'_1) \cos \theta_1 = \sqrt{\frac{\epsilon_2}{\mu_2}} (E_2 - E'_2) \cos \theta_2. \quad (2.81)$$

Rovnice (2.78) a (2.81) mohou být napsány v maticové podobě

$$D_{s(1)} \begin{pmatrix} E_1 \\ E'_1 \end{pmatrix} = D_{s(2)} \begin{pmatrix} E_1 \\ E'_1 \end{pmatrix}, \quad (2.82)$$

kde

$$D_{s(i)} = \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ \sqrt{\frac{\epsilon_i}{\mu_i}} \cos \theta_i & -\sqrt{\frac{\epsilon_i}{\mu_i}} \cos \theta_i \end{pmatrix} \quad (2.83)$$

je dynamická matice s -polarizované vlny pro i -té prostředí. Nyní se podívejme na p polarizaci. Vektor magnetické intenzity má směr osy z a vektor elektrické intenzity je rovnoběžný s rovinou dopadu. Kontinuita složek vektorů E_z a H_z na rozhraní vede v tomto případě ke dvěma rovnicím

$$(E_1 + E'_1) \cos \theta_1 = (E_2 + E'_2) \cos \theta_2, \quad (2.84)$$

$$\sqrt{\frac{\epsilon_1}{\mu_1}}(E_1 - E'_1) = \sqrt{\frac{\epsilon_2}{\mu_2}}(E_2 - E'_2). \quad (2.85)$$

Ty se dají napsat pomocí matic jako

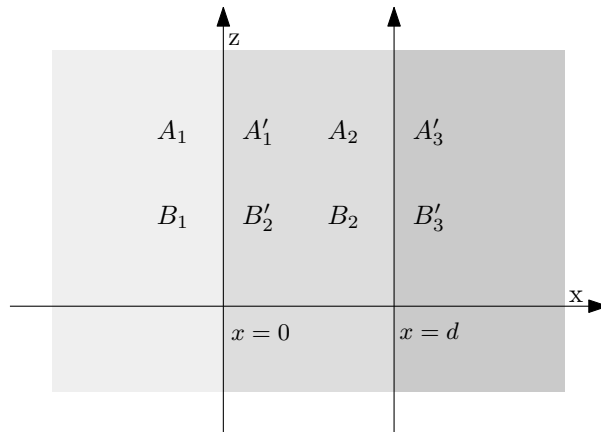
$$D_{p(1)} \begin{pmatrix} E_1 \\ E'_1 \end{pmatrix} = D_{p(2)} \begin{pmatrix} E_1 \\ E'_1 \end{pmatrix}, \quad (2.86)$$

kde

$$D_{p(i)} = \begin{pmatrix} \cos \theta_i \cos \theta_i & \\ \sqrt{\frac{\epsilon_i}{\mu_i}} & -\sqrt{\frac{\epsilon_i}{\mu_i}} \end{pmatrix} \quad (2.87)$$

je dynamická matice p -polarizované vlny pro i -té prostředí. V rámci dalších úvah využijeme geometrii jako je na obrázku 2.10. Tři prostředí jsou oddělena dvěma rozhraními a index lomu je závislý na souřadnici x jako

$$n(x) = \begin{cases} n_1, & \text{pro } x < 0, \\ n_2, & \text{pro } 0 < x < d, \\ n_3, & \text{pro } d < x. \end{cases}$$



Obrázek 2.10: Rozhraní tří prostředí.

Vektor intenzity elektrického pole ve formě rovinné vlny vyjádříme jako

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{E}(x) e^{i(\omega t - \beta z)}, \quad (2.88)$$

kde β je z -ová složka vlnového vektoru. Složka komplexní amplitudy závislá na souřadnici x je vyjádřena pomocí vln jdoucích zprava a zleva

$$\mathbf{E}(x) = \text{Re}^{-ik_x x} + \text{Le}^{ik_x x} = A(x) + B(x). \quad (2.89)$$

R a L jsou konstanty. Zapišeme-li dvě amplitudy A a B před a za každým rozhraním ve formě sloupcových vektorů, platí mezi nimi vztahy

$$\begin{pmatrix} A_1 \\ B_1 \end{pmatrix} D_1^{-1} D_2 \begin{pmatrix} A'_2 \\ B'_2 \end{pmatrix} = D_{12} \begin{pmatrix} A'_2 \\ B'_2 \end{pmatrix}, \quad (2.90)$$

$$\begin{pmatrix} A'_2 \\ B'_2 \end{pmatrix} P_2 \begin{pmatrix} A_2 \\ B_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} e^{i\phi_2} & 0 \\ 0 & e^{-i\phi_2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A_2 \\ B_2 \end{pmatrix}, \quad (2.91)$$

$$\begin{pmatrix} A_2 \\ B_2 \end{pmatrix} D_2^{-1} D_3 \begin{pmatrix} A'_3 \\ B'_3 \end{pmatrix} = D_{23} \begin{pmatrix} A'_3 \\ B'_3 \end{pmatrix}, \quad (2.92)$$

kde P_2 je matice šíření a $\phi_2 = k_{2x}d$. Vztah mezi amplitudami A_1, B_1 a A'_3, B'_3 je tedy

$$\begin{pmatrix} A_1 \\ B_1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} M_{11} & M_{12} \\ M_{21} & M_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A'_3 \\ B'_3 \end{pmatrix}, \quad (2.93)$$

kde

$$\begin{pmatrix} M_{11} & M_{12} \\ M_{21} & M_{22} \end{pmatrix} = D_1^{-1} D_2 P_2 D_2^{-1} D_3 \quad (2.94)$$

je přenosová matice systému platící pro jednu vrstvu obklopenou dvěma polo-nekonečnými prostředími. Pro vícevrstvé systémy čítající N vrstev lze matici zobecnit na

$$\begin{pmatrix} A_0 \\ B_0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} M_{11} & M_{12} \\ M_{21} & M_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A_S \\ B_S \end{pmatrix}, \quad (2.95)$$

$$\begin{pmatrix} M_{11} & M_{12} \\ M_{21} & M_{22} \end{pmatrix} = D_0^{-1} \left[\prod_{l=1}^N D_l P_l D_l^{-1} \right] D_S, \quad (2.96)$$

kde D_0^{-1} je inverzní dynamická matice polo-nekonečného prostředí, kde vlna dopadá a D_S je dynamická matice druhého polo-nekonečného prostředí. Protože koeficient odrazivosti je definován jako

$$r = \frac{A_0}{B_0} \quad (2.97)$$

a koeficient propustnosti jako

$$t = \frac{A_S}{B_0}, \quad (2.98)$$

platí

$$r = \frac{M_{21}}{M_{11}}, \quad (2.99)$$

$$t = \frac{1}{M_{11}}. \quad (2.100)$$

3 Optické vlastnosti látek

Základní charakteristikou popisující optické vlastnosti látek je obecně komplexní index lomu $\tilde{n} = n - i\kappa$, kde n je reálná část. Extinkční koeficient κ popisuje útlum elektromagnetického záření při průchodu látkou, což lze vidět na jednoduchém příkladu rovinné elektromagnetické vlny postupující ve směru osy z , kde index lomu n ve vlnovém čísle k nahradíme komplexním indexem lomu \tilde{n} . Z vlnového čísla k bude komplexní vlnové číslo \tilde{k} a máme

$$E = E_0 e^{i(\omega t - \tilde{k}z)} = E_0 e^{i(\omega t - k_0 z \tilde{n})} = E_0 e^{-k_0 z \kappa} e^{i(\omega t - k_0 z n)},$$

kde k_0 je vlnové číslo ve vakuu a výraz $k_0 \kappa$ je absorpční koeficient. Výše odvozený vztah je vyjádřením Beerova-Lambertova zákona. Související veličina je komplexní permitivita $\epsilon = \epsilon' - i\epsilon''$, mezi níž a indexem lomu platí vztah $\tilde{n} = \sqrt{\epsilon}$, z čehož plyne

$$\epsilon'' = 2n\kappa, \quad (3.1)$$

$$\epsilon' = n^2 - \kappa^2, \quad (3.2)$$

$$n^2 = \frac{\sqrt{\epsilon'^2 + \epsilon''^2} + \epsilon'}{2}, \quad (3.3)$$

$$\kappa^2 = \frac{\sqrt{\epsilon'^2 + \epsilon''^2} - \epsilon'}{2}. \quad (3.4)$$

Indexu lomu a permitivity jsou funkcí vlnové délky (případně frekvence), což je projevem disperze látek. S využitím elektromagnetické teorie světla a uvážením elektronů látky jako dipólových oscilátorů bude v této kapitole popsána interakce světla s látkou.

3.1 Model vázaných oscilátorů

V pevné látce jsou atomy a molekuly vázány v bodech krystalické mřížky. Vlivem působení sil vnějších elektrických polí se elektrony v atomech mohou vychylovat ze své polohy a vytvářet tak dipólové momenty \mathbf{p} , které přispívají k elektrické polarizaci \mathbf{P} . Kladná jádra přitom můžeme považovat za nehybná, neboť jejich hmotnost je mnohem větší, než hmotnost elektronů. Síla vnějšího elektrického pole působícího na elektron bude

$$\mathbf{F}_e = -e\mathbf{E}, \quad (3.5)$$

kde e je náboj elektronu a \mathbf{E} je intenzita elektrického pole. Pokud je vnější elektrické pole časově proměnné $\mathbf{E}(\omega, t) = \mathbf{E}_0 e^{i\omega t}$ s úhlovou frekvencí ω , budou elektrony kolem jádra oscilovat a při určité frekvenci ω_0 dojde k jejich rezonanci. Na elektron bude dále působit elastická síla vracející ho do rovnovážné polohy

$$\mathbf{F}_r = -K\mathbf{r}, \quad (3.6)$$

kde K je elastická konstanta a \mathbf{r} je výchylka. Také bude docházet k tlumení, zejména vlivem vyzařování energie elektrony z důvodu změn jejich vektorů rychlostí, ale také vlivem srážek [13]. Tlumící síla je

$$\mathbf{F}_d = -\gamma_t \mathbf{v}, \quad (3.7)$$

kde γ_t je tlumící konstanta. Omezíme-li se pouze na výchylku elektronu ve směru osy y v Kartézských souřadnicích, máme pohybovou rovnici

$$m_e \frac{d^2 y}{dt^2} + \gamma_t \frac{dy}{dt} + \omega_0^2 m_e y = -q E_y, \quad (3.8)$$

kde m_e je hmotnost elektronu, $\omega_0 = \sqrt{\frac{K}{m_e}}$. Pokud je harmonické elektrické pole, lze předpokládat, že bude harmonická i výchylka $y = y_0 e^{i\omega t}$ a máme

$$-\omega^2 m_e y_0 + i\omega \gamma_t m_e y_0 + \omega_0^2 m_e y_0 = -q E_{0y}, \quad (3.9)$$

po úpravě

$$y_0 = \frac{-e}{m_e(\omega_0^2 - \omega^2) + i\gamma_t \omega} E_{0y}. \quad (3.10)$$

Každý vychýlený elektron přispívá k polarizaci svým momentem $p = -ey$ a pro celkovou polarizaci platí $P_y = -N_e e y$, kde N_e je koncentrace elektronů. Po dosazení do (3.10) s uvážením $P_y = P_{0y} e^{i\omega t}$ máme rovnici

$$P_{0y} = -N_e e y = N_e \frac{e^2}{m_e(\omega_0^2 - \omega^2) + i\gamma_t \omega} E_{0y}. \quad (3.11)$$

Protože $P_{0y} = \epsilon_0 \chi_e E_{0y} = \epsilon_0 (\epsilon_r - 1) E_{0y}$, kde χ_e je elektrická susceptibilita, ϵ_0 permitivita vakua a ϵ_r relativní permitivita prostředí, máme vyjádření dielektrické funkce

$$\epsilon_r(\omega) = 1 + \frac{\omega_p^2}{\omega_0^2 - \omega^2 + i\gamma_0 \omega}, \quad (3.12)$$

kde $\gamma_0 = \frac{\gamma_t}{m_e}$ a člen $\omega_p = \sqrt{\frac{N_e e^2}{m_e \epsilon_0}}$ je *plazmová frekvence*, tedy vlastní frekvence elektro-
nového plynu. Reálnou a imaginární část dielektrické funkce lze vyjádřit ve tvaru

$$\epsilon'(\omega) = 1 + \frac{\omega_p^2(\omega_0^2 - \omega^2)}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \gamma_0^2 \omega^2}, \quad (3.13)$$

$$\epsilon''(\omega) = \frac{\omega_p^2 \gamma_0 \omega}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \gamma_0^2 \omega^2}. \quad (3.14)$$

Až dosud jsme uvažovali, že pro látku existuje jen jedna rezonanční frekvence ω_0 . Těch ale obecně existuje mnoho, a to i pro systémy obsahující jen jeden typ molekul. Dielektrická funkce pro soustavu j oscilátorů s rezonančními frekvencemi ω_j a útlumovými koeficienty γ_j bude

$$\epsilon_r(\omega) = 1 + \omega_p^2 \sum_j \frac{1}{\omega_j^2 - \omega^2 + i\gamma_j \omega}. \quad (3.15)$$

Tento výraz se nazývá Model vázaných oscilátorů, nebo taky Lorentzův model [13].

3.1.1 Model volných oscilátorů

Z důvodu existence volných elektronů v kovech lze vztah (3.8) upravit zanedbáním elastické síly $\mathbf{F}_e = -K\mathbf{r}$. Pohybová rovnice pak bude

$$m \frac{d^2 y}{dt^2} + m \gamma_t \frac{dy}{dt} = -q E_y. \quad (3.16)$$

Podobným postupem, kterým jsem odvodili vztah (3.12), získáme z (3.16)

$$\epsilon_r(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 - i\gamma_0\omega}, \quad (3.17)$$

což je vztah, který odvodil Paul Drude a je pojmenován Drudeho model [13]. Časté je užití kombinace vztahů (3.15) a (3.17), což se označuje jako Drudeho-Lorentzův model. Reálná část dielektrické funkce vyjádřené vztahem (3.17) je

$$\epsilon'(\omega) = 1 + \frac{\omega_p^2(\omega^2)}{\omega^2 + \gamma_0^2\omega^2}, \quad (3.18)$$

imaginární část je vyjádřena jako

$$\epsilon''(\omega) = \frac{i\omega_p^2\gamma_0\omega}{\omega^2 + \gamma_0^2\omega^2}. \quad (3.19)$$

3.1.2 Sellmeierův a Cauchyho vztah

Další speciální případ oscilátorového modelu nastane v oblasti mimo absorpce okolo rezonančních frekvencí ω_j . V tomto případě můžeme zanedbat tlumící sílu $\mathbf{F}_d = -\gamma\mathbf{v}$ a vztah (3.12) se změní na

$$\epsilon_r(\omega) = 1 + \frac{N_e e^2}{\epsilon_0 m_e} \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2}. \quad (3.20)$$

Po přechodu ke konvenčně užívaným vlnovým délkám s využitím $\omega = 2\pi c/\lambda$ a $\omega_0 = 2\pi c/\lambda_0$ máme

$$\epsilon_r(\lambda) = 1 + \frac{N_e e^2}{\epsilon_0 m_e 2\pi c} \frac{\lambda^2 \lambda_0^2}{\lambda^2 - \lambda_0^2}, \quad (3.21)$$

což je obecný Sellmeierův vztah [15], který se používá pro popis disperze plynů a transparentních pevných látek. Rozvineme-li vztah (3.21) v mocninou řadu s uvažováním $\frac{1}{1-x} = 1 + x^2 + x^3 \dots$, máme

$$\epsilon_r(\lambda) = A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4} + \dots, \quad (3.22)$$

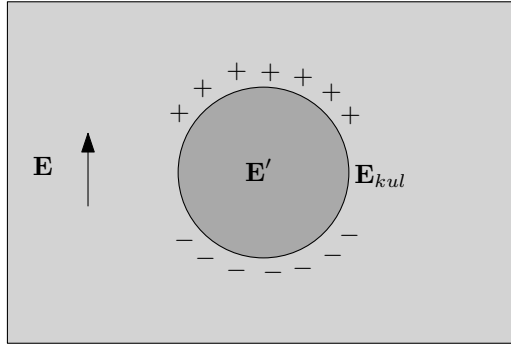
kde $A = N_e e^2 \lambda_0^2 / 2\pi c \epsilon_0 m_e$, $B = N_e e^2 \lambda_0^4 / 2\pi c \epsilon_0 m_e$ a $C = N_e e^2 \lambda_0^6 / 2\pi c \epsilon_0 m_e$. Vyjádření (3.22) představuje Cauchyho disperzní vztah [13].

3.2 Efektivní prostředí

Dielektrické funkce pro některé nanostruktury, například nanomřížky, mohou být aproximativně vyjádřeny pomocí efektivního prostředí. Vrstvou efektivního prostředí o vhodné tloušťce lze aproximovat i drsnost povrchu. Uvažujme homogenní prostředí, do kterého umístíme kulovou dutinu. Aplikujeme-li na toto prostředí vnější elektrické pole E , bude se náboj na kulové dutině polarizovat a vytvářet pole E_{kul} . Situace je znázorněna na obrázku 3.1.

Velikost elektrického pole E_{kul} vytvořeného polarizovanými náboji na kulové dutině je [16]

$$E_{kul} = \frac{P}{3\epsilon_0}. \quad (3.23)$$



Obrázek 3.1: Kulová dutina v homogenním elektrickém poli.

Velikost lokálního pole E' získáme prostým odečtením vnějšího pole a pole vytvořeného dutinou

$$E' = E - E_{kul} = E - \frac{P}{3\epsilon_0}. \quad (3.24)$$

Vztah (3.24) lze upravit s využitím materiálového vztahu $\epsilon\mathbf{E} = \epsilon_0\mathbf{E} + \mathbf{P}$ upravit na

$$E_{loc} = \frac{\epsilon_r + 2}{3}E. \quad (3.25)$$

Protože $P = n\epsilon_0\alpha E_{loc} = \epsilon_0(\epsilon_r - 1)E$, potom po dosazení E' a úpravě dostaneme

$$\frac{n\alpha}{3\epsilon_0} = \frac{\epsilon_r - 1}{\epsilon_r + 2}, \quad (3.26)$$

což je Clausiův-Mossottiho vztah, který dává do souvislosti mikroskopickou veličinu polarizibilitu a makroskopickou permitivitu.

Uvažujme nyní heterogenní prostředí obsahující dvě složky a a b s různými polarizibilitami α_a a α_b . Polarizace potom bude $P = \epsilon_0(n_a\alpha_a + n_b\alpha_b)E_{loc}$ a stejným postupem, jako jsme odvodili předchozí rovnici (3.26), lze získat

$$\frac{1}{3\epsilon_0}(n_a\alpha_a + n_b\alpha_b) = \frac{\epsilon_{ef} - 1}{\epsilon_{ef} + 2}. \quad (3.27)$$

Pokud jsou permitivity prostředí ϵ_a a ϵ_b , můžeme dále vztah upravit s využitím (3.26) do tvaru

$$f \frac{\epsilon_a - 1}{\epsilon_a + 2} + (f - 1) \frac{\epsilon_b - 1}{\epsilon_b + 2} = \frac{\epsilon_{ef} - 1}{\epsilon_{ef} + 2}, \quad (3.28)$$

kde f je zlomkové zastoupení materiálu a v prostředí. Vztah (3.28) je Lorentzův-Lorenzův vztah pro výpočet efektivního prostředí, který platí pro materiály a a b ve vakuu. Zobecněný vztah pro výpočet permitivity efektivního prostředí, kde jsou velmi malé sférické objemy z obou materiálů rozprostřeny v matici s permitivitou ϵ_h , je

$$\frac{\epsilon_{ef} - \epsilon_h}{\epsilon_{ef} + 2\epsilon_h} = f \frac{\epsilon_a - \epsilon_h}{\epsilon_a + 2\epsilon_h} + (1 - f) \frac{\epsilon_b - \epsilon_h}{\epsilon_b + 2\epsilon_h}. \quad (3.29)$$

V aproximaci Maxwellově-Garnettově je materiál matrice stejný jako materiál složky a (ekvivalentně b) a vztah (3.29) přejde v

$$\frac{\epsilon_{ef} - \epsilon_b}{\epsilon_{ef} + 2\epsilon_b} = f \frac{\epsilon_b - \epsilon_b}{\epsilon_b + 2\epsilon_a}. \quad (3.30)$$

Vztahy odvozeny v této části budou využity při modelování fázového posuvu. V následující části budou popsány vlastnosti jevu povrchové plazmonové rezonance.

4 Povrchová plazmonová rezonance

Jak bylo uvedeno v předchozí kapitole, v elektronovém plynu mohou částice oscilovat. Kvantum těchto plazmových oscilací nazveme objemové plazmony s energií [17]

$$\hbar\omega_p = \hbar\sqrt{\frac{N_e e^2}{m_e \epsilon_0}}, \quad (4.1)$$

kde ω_p je plazmová frekvence odvozená v části 3. Vlna, jejíž frekvence je nižší, než plazmová frekvence, je plazmatem odražena a neproniká do něj. Je-li frekvence vlny vyšší, než plazmová frekvence, vlna do plazmatu proniká.

Z Maxwellových rovnic plyne, že mohou existovat i elektromagnetické vlny šířící se podél kovového povrchu. Elektromagnetické pole těchto povrchových vln dosahuje maximální hodnoty na povrchu a zaniká exponenciálně kolmo od povrchu. Nazýváme je povrchové plazmony a lze je excitovat p -polarizovanou světelnou vlnou s využitím vazebního hranolu s deponovanou tenkou vrstvou kovu. Stane se tak při splnění rezonanční podmínky [18]

$$k_x = k_{sp}, \quad (4.2)$$

kde k_x je tečná složka vlnového vektoru světelné vlny, která prochází hranolem a dopadá na vrstvu, a k_{sp} je vlnový vektor povrchového plazmonu.

Plazmony mohou být i lokalizované, pokud je omezen prostor, ve kterém jsou excitovány. Obsahem této části práce bude odvození základních charakteristik plazmonů a popis některých možností jejich excitace.

4.1 Fyzika plazmonů

4.1.1 Objemové plazmony

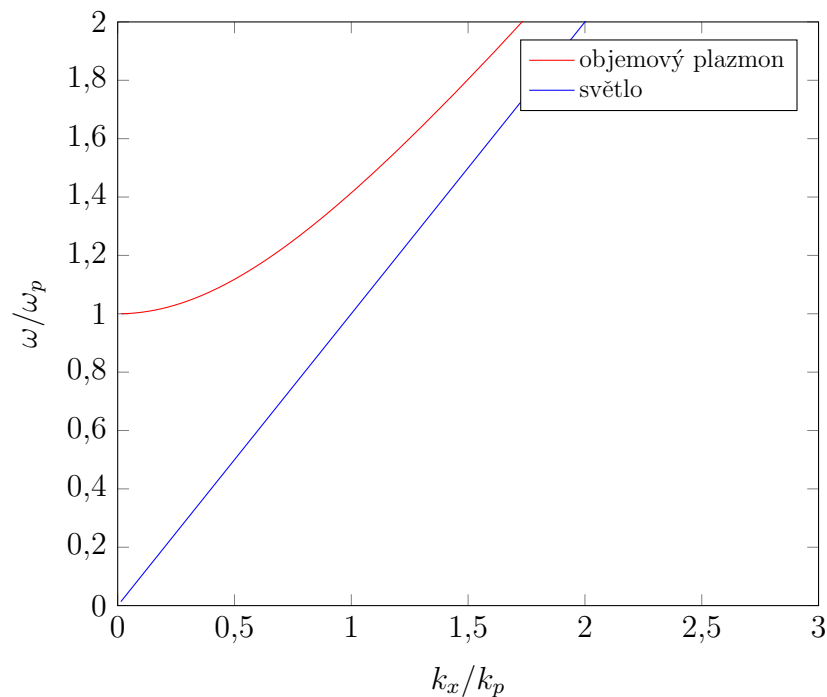
Na úvod se zaměříme na objemové plazmony v elektronovém plynu. Využijeme k tomu vyjádření Drudeho modelu volných elektronů (3.17). V oblasti vysokých frekvencí můžeme zanedbat útlumový člen $i\omega\gamma$ a vztah bude mít jednoduchý tvar

$$\epsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2}. \quad (4.3)$$

Protože pro vlnové číslo platí $k^2 = \frac{\omega^2}{c^2}\epsilon$, máme

$$\omega^2 = \omega_p^2 + c^2 k^2. \quad (4.4)$$

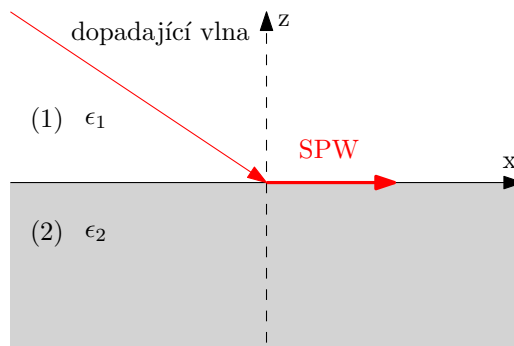
Disperzní křivka objemového plazmonu je na obrázku 4.1. Svůj počátek má v plazmové frekvenci ω_p . Modrou čarou je zobrazena disperzní křivka světla ve vakuu.



Obrázek 4.1: Disperzní křivka objemového plazmonu (červeně) spolu s disperzní křivkou světla ve vakuu (modře).

4.1.2 Povrchové plazmony

Pro popis povrchových plazmonů budeme uvažovat jednoduché rozhraní dvou prostředí, jako je obrázku 4.2. Rozhraní je tvořeno rovinou xy a prochází počátkem osy z . Prostor (1) nad rozhraním je charakterizováno permitivitou ϵ_1 , prostředí (2) pod rozhraním ϵ_2 . Řešení bude rozdílné pro p polarizaci a pro s polarizaci.



Obrázek 4.2: Povrchová plazmonová vlna na jednoduchém rozhraní.

- **p** polarizace

Vektor intenzity magnetického pole je kolmý na rovinu dopadu a vektor intenzity elektrického pole je s rovinou dopadu rovnoběžný, vektory tedy mají složky

$$\mathbf{E}_i = \begin{pmatrix} E_{ix} \\ 0 \\ E_{iz} \end{pmatrix} e^{i(\omega t - \mathbf{k} \cdot \mathbf{r})}, \quad \mathbf{H}_i = \begin{pmatrix} 0 \\ H_{iy} \\ 0 \end{pmatrix} e^{i(\omega t - \mathbf{k} \cdot \mathbf{r})}, \quad (4.5)$$

kde index $i = 1, 2$ označuje prostředí a $\mathbf{k} = (\beta, 0, -k_{iz})$. Vyjdeme ze druhé Maxwellovy rovnice (2.2), přičemž předpokládáme nulovou hustotu proudu \mathbf{j} na rozhraní, tedy

$$\nabla \times \mathbf{H} = \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t}. \quad (4.6)$$

Do (4.6) dosadíme (4.5), po provedení operace rotace na levé straně a derivace podle času na pravé straně získáme pro složky \mathbf{E} a dvě rovnice

$$-\frac{\partial H_{iy}}{\partial z} = i\epsilon_i \omega E_{ix}, \quad (4.7)$$

$$-\frac{\partial H_{iy}}{\partial x} = i\epsilon_i \omega E_{iz}, \quad (4.8)$$

kde bylo využito materiálového vztahu $\mathbf{D}_i = \epsilon_i \mathbf{E}_i$. Po úpravě máme

$$E_{ix} = i \frac{1}{\omega \epsilon_i} \frac{\partial H_{iy}}{\partial z}, \quad (4.9)$$

$$E_{iz} = \frac{1}{\omega \epsilon_i} H_{iy}. \quad (4.10)$$

Řešíme nyní Helmholtzovu rovnici pro magnetické pole

$$\nabla^2 \mathbf{H} + k_0^2 n^2 \mathbf{H} = 0, \quad (4.11)$$

kam dosadíme výraz pro magnetickou intenzitu z (4.5) a dostaneme

$$\frac{\partial^2 H_{iy}}{\partial z^2} - (\beta^2 - k_0^2 n_i^2) H_{iy} = 0. \quad (4.12)$$

Rovnici (4.12) řešíme jako homogenní diferenciální rovnici druhého řádu s konstantními koeficienty a dostaneme dvě řešení

$$H_{1y} = A_1 e^{-i\sqrt{\beta^2 - k_0^2 n_1^2} z} \quad (\text{pro } z > 0), \quad (4.13)$$

$$H_{2y} = A_2 e^{i\sqrt{\beta^2 - k_0^2 n_2^2} z} \quad (\text{pro } z < 0), \quad (4.14)$$

kde A_1 a A_2 jsou konstanty. Nyní využijeme dvě z podmínek na rozhraní a aplikujeme je na rovnice (4.13) a (4.14). Na rozhraní dvou prostředí se zachovává tečná složka intenzity magnetického pole, platí tedy

$$H_{1y} = H_{2y}, \quad (4.15)$$

což dá po dosazení rovnost

$$A_1 = A_2 = A. \quad (4.16)$$

Dle druhé podmínky se zachovává i tečná složka intenzity elektrického pole, tedy

$$E_{1x} = E_{2x}, \quad (4.17)$$

po dosazení máme

$$i \frac{1}{\epsilon_1 \omega} \frac{\partial H_{1y}}{\partial z} \Big|_{z=0} = i \frac{1}{\epsilon_2 \omega} \frac{\partial H_{2y}}{\partial z} \Big|_{z=0}. \quad (4.18)$$

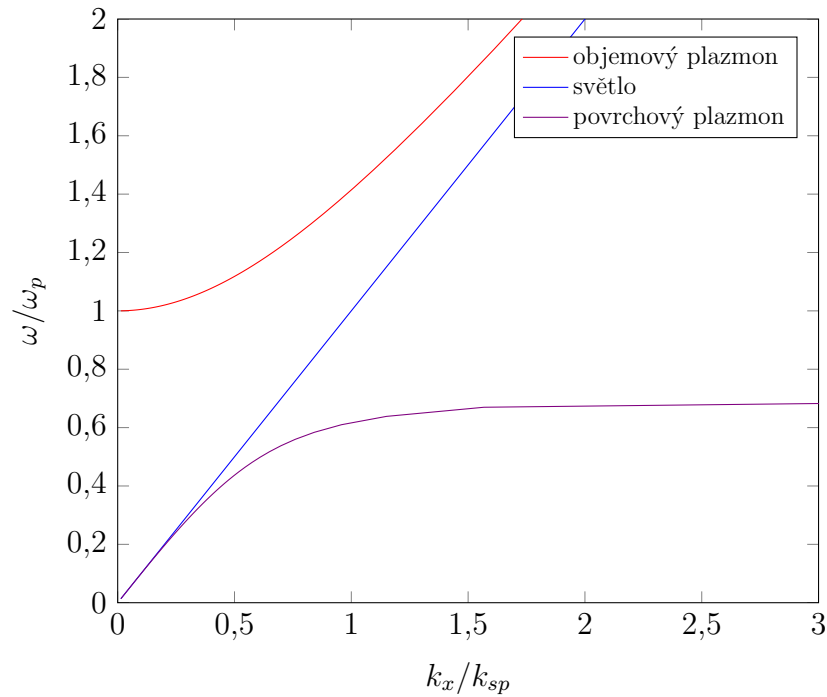
Rovnici zderivujeme, využijeme rovnost (4.16) získanou první podmínkou a dostaneme

$$\frac{1}{\epsilon_1} \sqrt{\beta^2 - k_0^2 n_1^2} = \frac{1}{\epsilon_2} \sqrt{\beta^2 - k_0^2 n_2^2}. \quad (4.19)$$

Po úpravě získáme disperzní rovnici pro povrchový plazmon

$$\beta = k_{sp} = \frac{\omega}{c} \sqrt{\frac{\epsilon_1 \epsilon_2}{\epsilon_1 + \epsilon_2}}. \quad (4.20)$$

Na obrázku 4.3 je disperzní křivka povrchového plazmonu spolu s křivkou objemového plazmonu a přímkou světla ve vakuu. Jak je z obrázku patrné, světelná přímka se s křivkou povrchového plazmonu neprotíná a není proto možné excitovat povrchové plazmony přímo dopadem světla na rozhraní.



Obrázek 4.3: Disperzní křivka povrchového plazmonu (fialově) spolu s disperzní křivkou objemového plazmonu (červeně) a křivkou světla ve vakuu (modře).

• s polarizace

Vektor intenzity elektrického pole je kolmý na rovinu dopadu a vektor intenzity magnetického pole je s rovinou dopadu rovnoběžný, vektory tedy mají složky

$$\mathbf{E}_i = \begin{pmatrix} 0 \\ E_{iy} \\ 0 \end{pmatrix} e^{i(\omega t - \mathbf{k} \cdot \mathbf{r})}, \quad \mathbf{H}_i = \begin{pmatrix} H_{ix} \\ 0 \\ H_{iz} \end{pmatrix} e^{i(\omega t - \mathbf{k} \cdot \mathbf{r})}. \quad (4.21)$$

Vyjdeme ze třetí Maxwellovy rovnice

$$\nabla \times \mathbf{E} = \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t}, \quad (4.22)$$

ze které po dosazení z (4.21) a provedení operace rotace na levé straně a derivace podle času na pravé straně získáme dvě rovnice pro složky \mathbf{B}

$$-\frac{\partial E_{iy}}{\partial z} = i\omega\mu_i B_{ix}, \quad (4.23)$$

$$\frac{\partial E_{iy}}{\partial x} = -i\beta E_{iy} = i\omega\mu_i B_{iz}. \quad (4.24)$$

Řešme nyní Helmholtzovu rovnici pro elektrické pole

$$\nabla^2 \mathbf{E} + k_0^2 n^2 \mathbf{E} = 0, \quad (4.25)$$

dostaneme

$$\frac{\partial^2 E_{iy}}{\partial z^2} - (\beta^2 - k_0^2 n_i^2) E_{iy} = 0. \quad (4.26)$$

Rovnici opět řešíme jako homogenní diferenciální rovnici druhého řádu s konstantními koeficienty a dostaneme dvě řešení

$$E_{1y} = C_1 e^{-i\sqrt{\beta^2 - k_0^2 n_1^2} z} \quad (\text{pro } z > 0), \quad (4.27)$$

$$E_{2y} = C_2 e^{i\sqrt{\beta^2 - k_0^2 n_2^2} z} \quad (\text{pro } z < 0). \quad (4.28)$$

Opět využijeme podmínky na rozhraní a aplikujeme je na rovnice (4.27) a (4.28). Podle podmínky o zachování tečné složky vektoru elektrické intenzity máme

$$E_{1y} = E_{2y}, \quad (4.29)$$

což dá po dosazení rovnost

$$C_1 = C_2 = C. \quad (4.30)$$

Podle podmínky o zachování tečné složky vektoru magnetické intenzity na rozhraní máme

$$H_{1x} = H_{2x}, \quad (4.31)$$

po dosazení dostaneme

$$\frac{\partial E_{1y}}{\partial z} \Big|_{z=0} = \frac{\partial E_{2y}}{\partial z} \Big|_{z=0}. \quad (4.32)$$

Do rovnice (4.32) dosadíme (4.27) a (4.28) a zderivujeme. Využijeme rovnost (4.30) získanou aplikováním první podmínky a dostaneme

$$C^2 k_0^2 (\epsilon_1 - \epsilon_2) = 0. \quad (4.33)$$

Řešení je možné pro $\epsilon_1 = \epsilon_2$, permitivity jsou ale opačného znaménka, tudíž je možné jen druhé řešení $C = 0$ a pro s -polarizovanou vlnu plazmon generovat nelze.

4.1.3 Parametry povrchových plazmonů

Pole povrchového plazmonu může být vyjádřeno ve formě [19]

$$E = E_0 e^{i(\omega t - k_{sp}x - k_z z)}, \quad \text{pro } z > 0, \quad (4.34)$$

$$E = E_0 e^{i(\omega t - k_{sp}x + k_z z)}, \quad \text{pro } z < 0. \quad (4.35)$$

Složka vlnového vektoru k_z je imaginární a pole tedy exponenciálně klesá kolmo od rozhraní. Vzdálenost, na které dojde k poklesu pole na $1/e$, se nazývá penetrační hloubka. V prostředí s permitivitou ϵ_1 je dána vztahem [17]

$$\delta_1 = \frac{\lambda}{2\pi} \left(\sqrt{\frac{\epsilon'_1 + \epsilon_2}{\epsilon_2^2}} \right)^{1/2}, \quad (4.36)$$

v prostředí s permitivitou ϵ_2

$$\delta_2 = \frac{\lambda}{2\pi} \left(\sqrt{\frac{\epsilon'_2 + \epsilon_1}{\epsilon_1^2}} \right)^{1/2}. \quad (4.37)$$

Vzdálenost na rozhraní, na které klesne pole plazmonu na hodnotu $1/e$, se nazývá propagační délka. Protože vlnový vektor povrchového plazmonu je komplexní, obsahuje reálnou a imaginární složku

$$k_{sp} = k_x = k' + ik''_x, \quad (4.38)$$

kde

$$k'_x = \frac{\omega}{c} \left(\sqrt{\frac{\epsilon_1 \epsilon'_2}{\epsilon_1 + \epsilon'_2}} \right)^{1/2} \quad (4.39)$$

a

$$k''_x = \frac{\omega}{c} \left(\sqrt{\frac{\epsilon_1 \epsilon'_2}{\epsilon_1 + \epsilon'_2}} \right)^{1/2} \frac{\epsilon''_2}{2(\epsilon'_2)^2}. \quad (4.40)$$

Pole plazmonu tedy podél rozhraní klesá podle $e^{2k''_x x}$ a propagační délka je dána jako [19]

$$L_{sp} = (2k''_x)^{-1}. \quad (4.41)$$

4.2 Excitace povrchových plazmonů

4.2.1 Vazební hranol

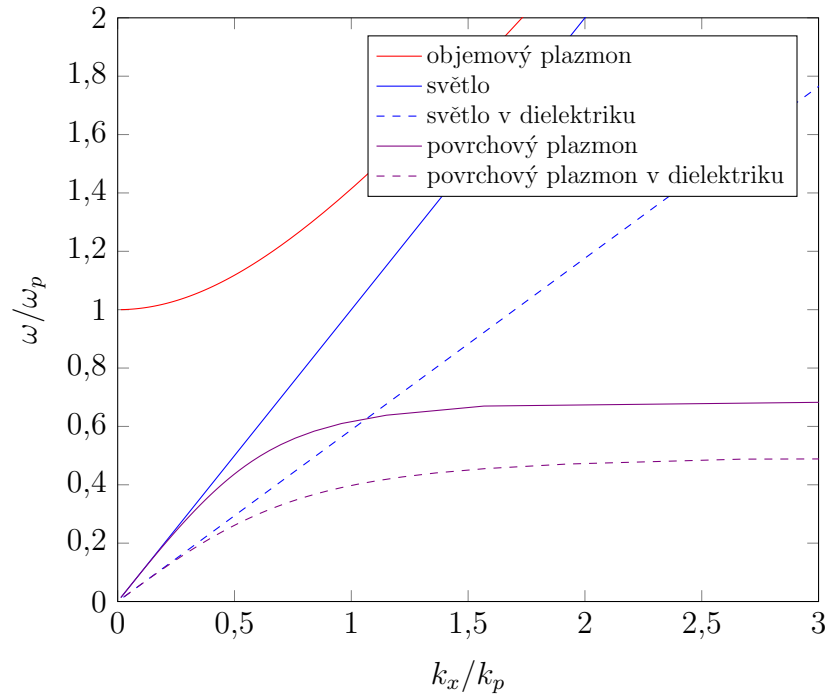
Protože podmínka buzení není pro jednoduché rozhraní dvou prostředí splněna, nelze plazmony excitovat přímo. Uvažujme proto nyní tenkou vrstvu kovu s permitivitou ϵ_m obklopenou dvěma dielektrickými materiály s permitivitami ϵ_1 a ϵ_2 , přičemž $\epsilon_1 > \epsilon_2$. Světlo, které prochází prvním dielektrikem a odráží se od tenké vrstvy pod úhlem θ větším, než je kritický úhel, bude úplně odraženo. Vlnový vektor při průchodu prvním dielektrikem bude přitom větší, než při průchodu druhým dielektrikem, a budící podmínka může být splněna na rozhraní tenké vrstvy s druhým dielektrikem. Plazmony přitom excituje evanescentní vlna, která pronikne tenkou vrstvou.

Na obrázku 4.4 je disperzní relace povrchového plazmonu na rozhraní s vakuem (fialově) a s dielektrikem (fialově čárkovaně). Křivka světla v dielektriku (modře čárkovaně) se protíná s křivkou povrchového plazmonu na rozhraní s vakuem. V tomto průsečíku je splněna budící podmínka

$$k_x = k_{sp},$$

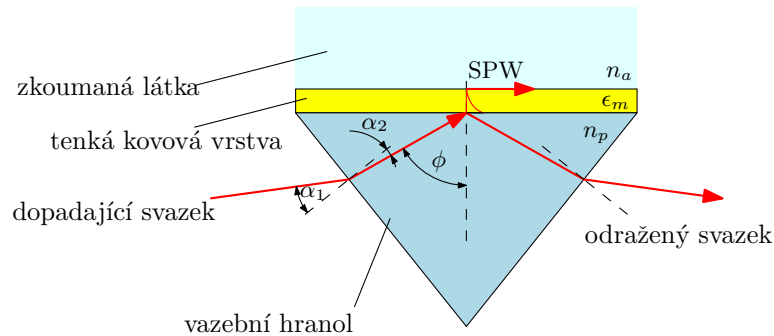
nebo taky

$$n_1 \sin \theta = \operatorname{Re} \left\{ \sqrt{\frac{\epsilon_m \epsilon_d}{\epsilon_m + \epsilon_d}} \right\}. \quad (4.42)$$



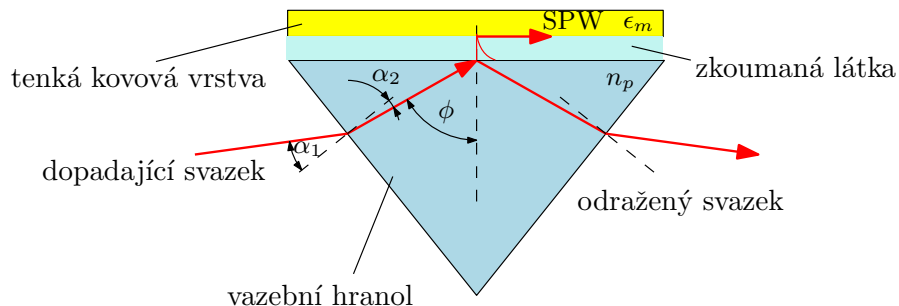
Obrázek 4.4: Disperzní křivka povrchového plazmonu (fialově) spolu s disperzní křivkou objemového plazmonu (červeně) a křivkou světla ve vakuu (modře). Čárkovaně jsou vykresleny disperzní křivky pro světlo a povrchový plazmon v dielektriku.

Uspořádání využívající vazebního hranolu se nazývá Kretschmannova konfigurace a její schéma je na obrázku 4.5.



Obrázek 4.5: Kretschmannova konfigurace.

Představil ji Kretschmann s Raetherem v roce 1968 a je jednou z nejpoužívanějších konfigurací k excitaci povrchových plazmonů. Tenká kovová vrstva je deponována na jedné straně hranolu a plazmonová vlna je generována na rozhraní vrstvy kovu a prostředí obklopující vrstvu z druhé strany. Druhým velmi známým uspořádáním je Ottova konfigurace (Obr. 4.6), ve které je tenká vrstva od hranolu oddělena tenkou mezerou (nanometry).

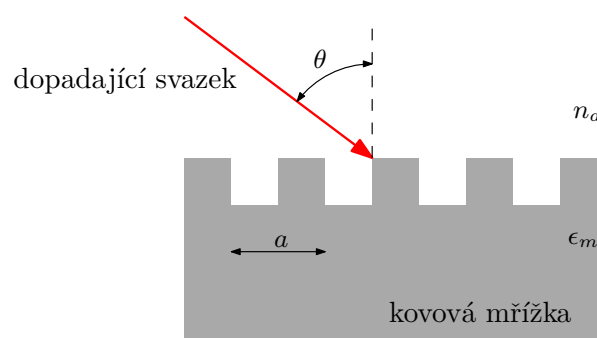


Obrázek 4.6: Ottova konfigurace.

Jev povrchové plazmonové rezonance je závislý na optických vlastnostech všech tří prostředí, která v konfiguracích vystupují. Protože projevy SPR v odraženém světle lze měřit v závislosti na změně parametru souvisejícího se změnou indexu lomu prostředí, které obklopuje tenkou vrstvu, nabízí se využít SPR v senzorice. Jeden z projevů SPR je pokles intenzity odraženého světla. Lze měřit spektrálně s konstantním úhlem dopadu, kde k poklesu dojde na určité vlnové délce. Tato vlnová délka se nazývá rezonanční. Další možností je měřit s monochromatickým světlem pro spektrum úhlů, kde k poklesu intenzity dojde na rezonančním úhlu. SPR se také projeví fázovým posuvem mezi p - a s -polarizovaným světlem, velikost posuvu se dá opět měřit v závislosti na parametru snímaného prostředí.

4.2.2 Optická mřížka

Jinou možností, jak excitovat povrchové plazmony, je s využitím optické mřížky. Uvažujme strukturu jako na obrázku 4.7, kde do kovového substrátu jsou vytvořeny vrypyp.



Obrázek 4.7: Konfigurace s mřížkou k excitaci plazmonů.

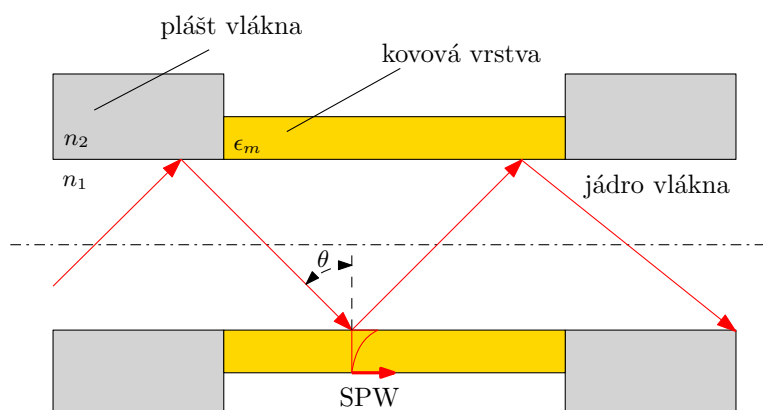
Difrakční efekty vzniklé mřížky mohou být využity ke splnění podmínky vedení. Pokud a je konstanta mřížky, potom pro vlnový vektor plazmonu platí [20]

$$k_{sp} = k \sin \theta \pm Ng, \quad (4.43)$$

kde $g = \frac{2\pi}{a}$ je reciproký vektor mřížky a N je celé číslo. SPR se opět projeví poklesem v odrazivosti.

4.2.3 Vlnovod

Protože princip šíření optických vln ve vlnovodech je založen na totálním odrazu, lze plazmony existovat i s využitím planárních vlnovodů a především optických vláken. Jádru vlákna nebo vrstva vlnovodu přitom nahrazuje vazební hranol a tenká vrstva je deponována na jejich části. Typické provedení optického vlákna s SPR vrstvou je na obrázku 4.8. Následující dvě části práce se zabývají experimenty.



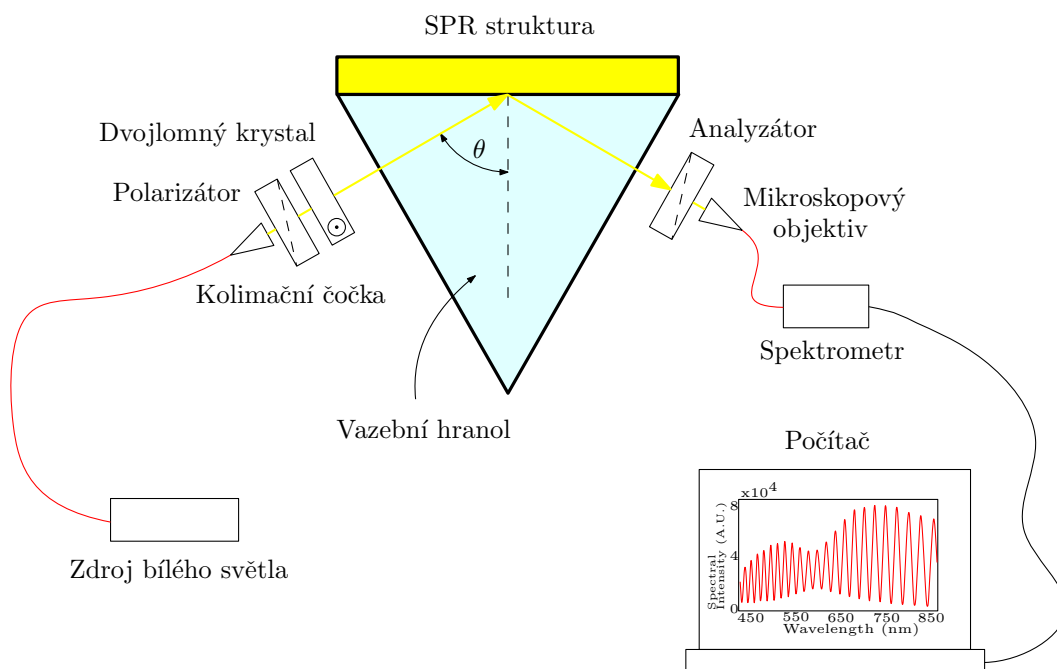
Obrázek 4.8: Konfigurace optického vlákna s SPR vrstvou.

5 Experiment I

V rámci prvního experimentu byl měřen fázový posuv způsobený jevem SPR v Kretschmannově uspořádání. Měření bylo provedeno pro analyt složený z destilované vody a etanolu v různém hmotnostním poměru (0 wt%; 1,25 wt%; 2,5 wt%; 5 wt% a 10 wt% etanolu). Použitá SPR struktura měla již dlouhou historii užívání.

5.1 Experimentální sestava

Schéma experimentální sestavy je na obrázku 5.1. Skládá se z halogenové lampy (HL2000, Ocean Optics, Inc.), kolimační a vláknové optiky, polarizátoru a analyzátoru (LP-VIS050, Thorlabs), dvojlomného krystalu, mikroskopového objektivu a spektrometru. SPR struktura se skládá z vazebního hranolu ze skla SF10. Na podstavě hranolu je přiložena destička ze stejného materiálu, na které je deponována adhezní vrstva chromu s tloušťkou $t_1=2$ nm a plazmonická vrstva zlata s tloušťkou $t_2=44,8$ nm. Tloušťky vrstev jsou uvedeny výrobcem (Accurion). Mezi hranolem a skleněnou destičkou je imerzní kapalina s indexem lomu podobným indexu lomu skla SF10. Analyt se pomocí pipety přivádí na povrch tenké vrstvy.

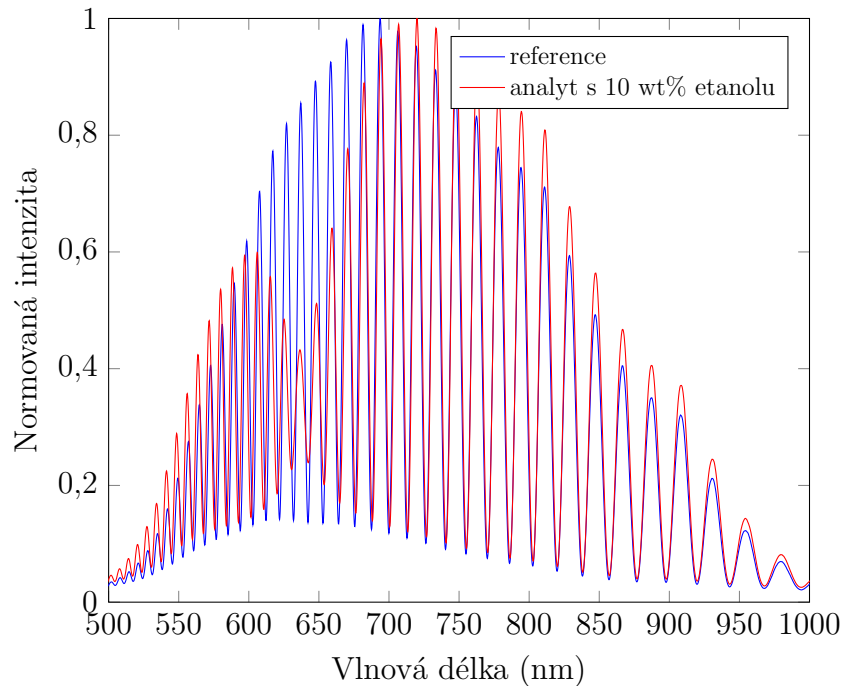


Obrázek 5.1: Experimentální sestava určená k měření spektrální fáze.

5.2 Experimentální výsledky

Během experimentu je lampou generován svazek bílého světla, který je navázán do optického vlákna a přiveden ke kolimátoru. Kolimovaný svazek pak prochází polarizátorem s polarizační osou orientovanou o 45° od roviny dopadu, ve svazku tak vzniknou dvě ortogonálně polarizované komponenty (polarizace s a p). Dalším optickým elementem je dvojlomný krystal, který mezi polarizacemi vytvoří fázový rozdíl. Po průchodu krystalem svazek přichází do interakce se samotnou SPR strukturou, prochází vazebním hranolem, odráží se od systému tenkých vrstev po úhlem θ (přibližně 60°) a vlivem SPR dojde k fázovému posuvu mezi p - a s -polarizovanou komponentou. Dále

svazek prochází analyzátozem s polarizační osou orientovanou o 45° od roviny dopadu, tím jsou vybrány průměty obou polarizací do jednoho směru a ty pak mohou interferovat. Mikroskopovým objektivem je svazek navázán do optického vlákna a přiveden do spektrometru. Výsledkem měření je spektrální interferogram, který nese informaci o fázovém posuvu. Jako reference je měřeno v sestavě pro vzduch, kdy k jevu SPR ve zvolené spektrální oblasti nedochází. Interferogram pro analyt s 10 wt% etanolu spolu s referenčním interferogramem je na obrázku 5.2.



Obrázek 5.2: Spektrální interferogram pro analyt s 10 wt% etanolu spolu s referenčním interferogramem.

Interferogram můžeme vyjádřit ve formě [21]

$$I(\lambda) = I_0(\lambda) \left\{ 1 + V(\lambda)V_R(\lambda) \cos \left[\frac{2\pi}{\lambda} B_f(\lambda)d + \delta(\lambda) \right] \right\}, \quad (5.1)$$

kde $I_0(\lambda)$ je nemodulované spektrum, $V(\lambda)$ a $V_R(\lambda)$ jsou členy viditelnosti, $B_f(\lambda)$ je dvojlom krystalu a $\delta(\lambda)$ je fázový rozdíl mezi p a s polarizací. Interferogram pro měření analytu s 10 wt% etanolu spolu s nemodulovaným spektrem pro úhel dopadu $\theta=60^\circ$ je na obrázku 5.3.

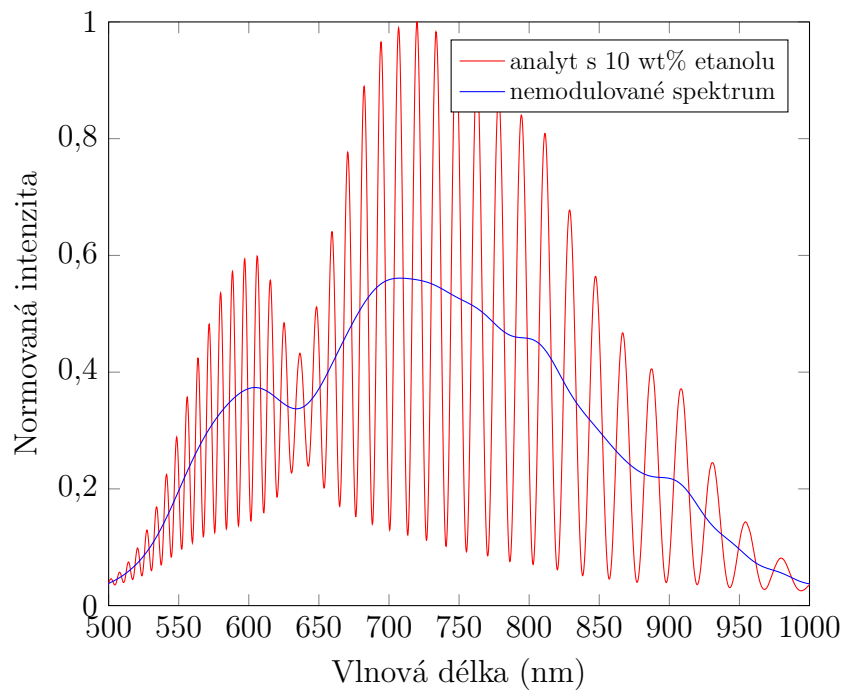
Zavedme nyní spektrální interferenční signál $S_M(\lambda)$, který je definován jako

$$S_M(\lambda) = \frac{I(\lambda)}{I_0(\lambda)} - 1. \quad (5.2)$$

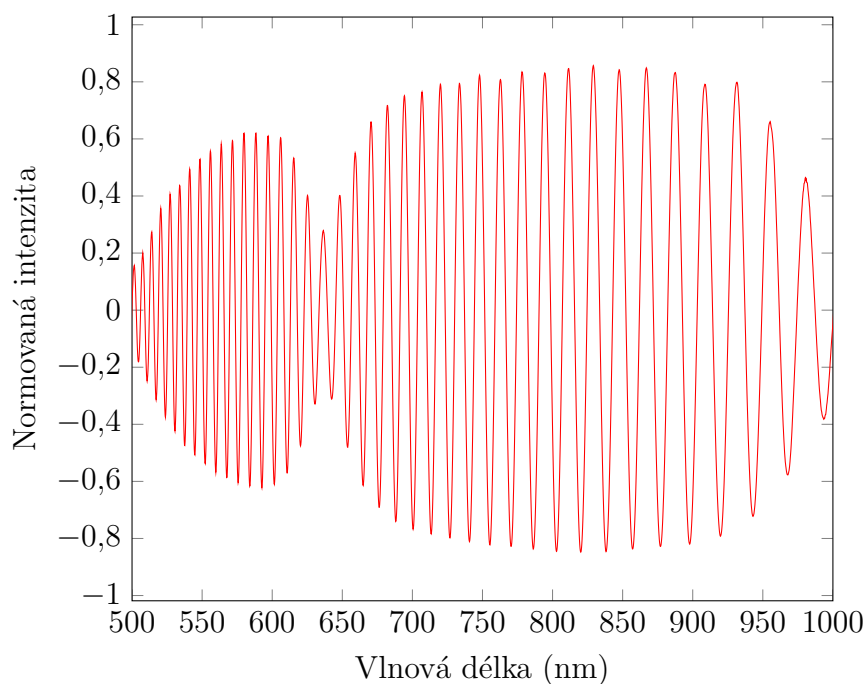
Ten může být reprezentován ve formě

$$S_M(\lambda) = C(\lambda) \cos \phi(\lambda) + n(\lambda), \quad (5.3)$$

kde $\phi(\lambda)$ je $\frac{2\pi}{\lambda} B_f(\lambda)d + \delta(\lambda)$ a $n(\lambda)$ je šum. Spektrální interferenční signál z interferogramu je na obrázku 5.4.



Obrázek 5.3: Spektrální interferogram pro koncentraci etanolu 10 wt% spolu s nemodulovaným spektrem.



Obrázek 5.4: Spektrální interferenční signál pro koncentraci etanolu 10 wt%.

Spektrální fáze $\Phi(\lambda)$ může být ze spektrálního interferenčního signálu získána pomocí WFT (Windowed Fourier Transform) [22]. Vztahy pro WFT a inverzní WFT jsou

$$F(u, \zeta) = \int_{-\infty}^{\infty} f(x)g(x-u)\exp(-i\zeta x)dx, \quad (5.4)$$

$$f(x) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} F(u, \zeta) g(x - u) \exp(i\zeta x) dx d\zeta, \quad (5.5)$$

kde $g(x - u)$ je funkce vyjadřující okno, například Gaussova funkce. Složením vztahů (5.4) a (5.5) dostaneme

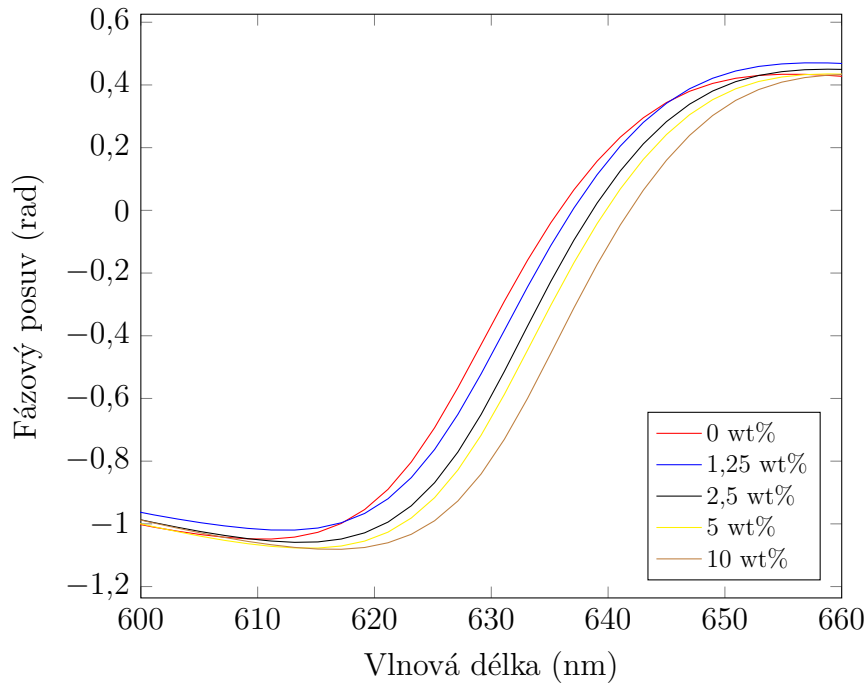
$$f(x) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} [f(x) \otimes h(x, \zeta)] \otimes h(x, \zeta) d\zeta, \quad (5.6)$$

kde \otimes znamená konvoluci a $h(x, \zeta) = g(x - u) \exp(i\zeta x)$. Dále se zavedou dvě modifikace. První je prahování konvolučního výsledku $f(x) \otimes h(x, \zeta)$, kdy pro hodnoty nižší, než určitý práh, bude výsledek anulován jako šum. Druhá modifikace je zavedení integračních mezí a a b , čímž je vybrána jen určitá část spektra. Dostaneme

$$\bar{f}(x) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \overline{[f(x) \otimes h(x, \zeta)]} \otimes h(x, \zeta) d\zeta \quad (5.7)$$

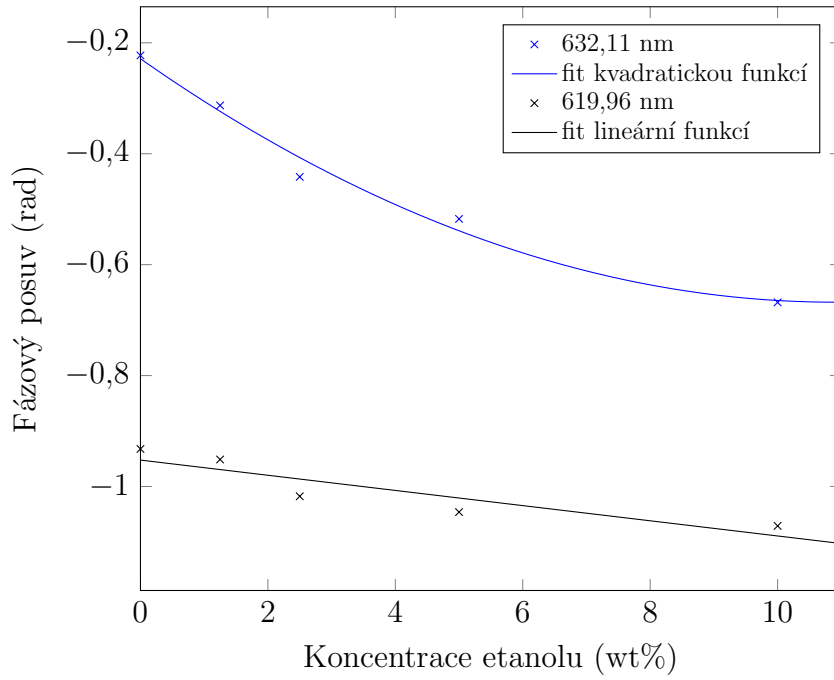
a fázi $\phi(\lambda)$ dostaneme jako argument $\bar{f}(x)$. Odečtením fáze $\phi(\lambda)$ získané z referenčního interferogramu dostaneme fázový posuv $\Delta_{SPR}(\lambda) = \phi(\lambda) - \phi_{ref}(\lambda)$.

Fázové posuvy pro různé analyty získané uvedeným postupem jsou na obrázku 5.5.



Obrázek 5.5: Naměřené fázové posuvy pro různé analyty.

Fázové změny se s koncentrací etanolu (a tedy se zvyšujícím se indexem lomu analytu) posouvají k větším vlnovým délkám. Na vlnové délce 632,11 nm pak pro různé analyty dochází k největším změnám fázového posuvu. Fázový posuv měřen na této vlnové délce jako funkce koncentrace analytu je na obrázku 5.6 a vykazuje kvadratickou závislost.



Obrázek 5.6: Fázový posuv jako funkce koncentrace etanolu na dvou vlnových délkách.

Citlivost, která je definována jako změna měřeného fázového posuvu připadající na jednotkovou změnu hmotnostní koncentrace etanolu

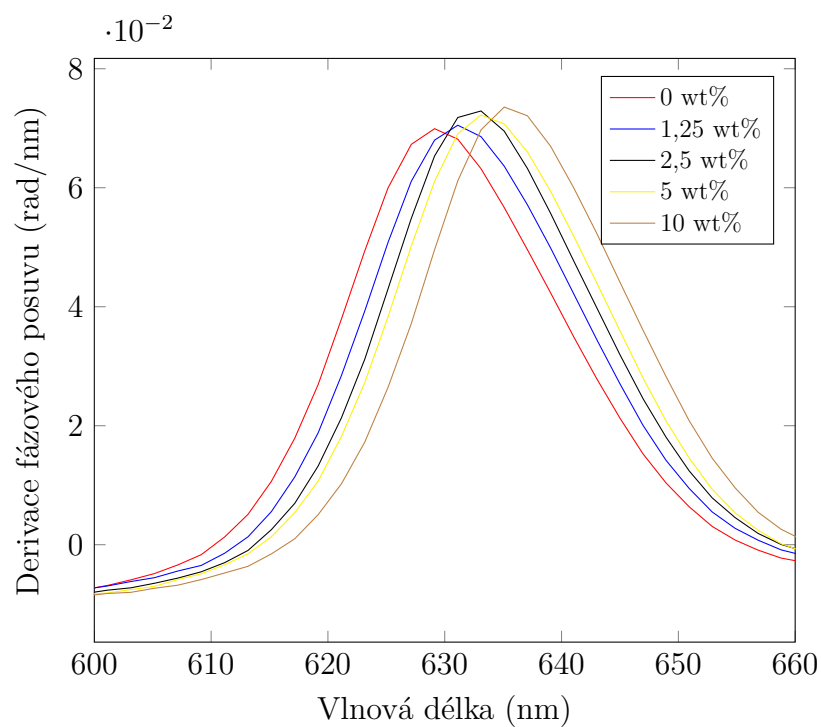
$$S_{\text{fáze}} = \frac{\delta \Delta_{SPR}}{\delta \text{wt}\%}, \quad (5.8)$$

se zde mění lineárně od -0,007 rad/wt% do -0,080 rad/wt%, přičemž klesá v absolutní hodnotě s koncentrací etanolu. Protože pro senzorku je vhodnější závislost lineární, lze najít i vlnovou délku, na které se fázový posuv s koncentrací etanolu mění lineárně. Taková vlnová délka je 619,96 nm a fázový posuv jako funkce koncentrace etanolu měřený na této vlnové délce je také na obrázku 5.5. Citlivost je zde -0,014 rad/wt% a je tedy více než pětinašobně menší, než maximální citlivost měření na první vlnové délce 632,11 nm.

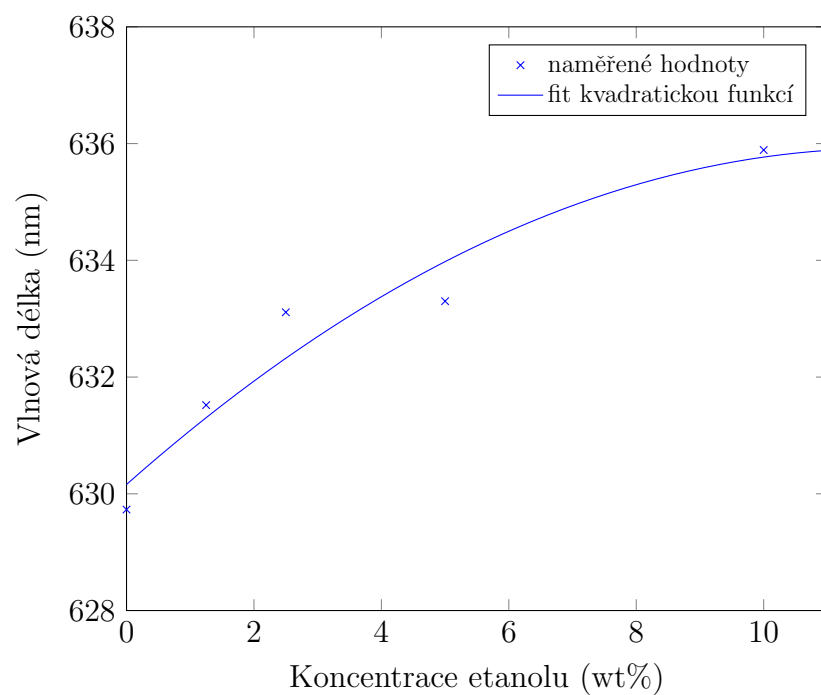
Provedeme-li derivaci spektrálních fázových posuvů, získáme derivační píky. Polohy maxim těchto píků odpovídají rezonančním vlnovým délkám (Obr. 5.7). Resonanční vlnová délka v závislosti na koncentraci etanolu je na obrázku 5.8. Citlivost je v tomto případě dána jako

$$S_{\text{rez}} = \frac{\delta \lambda_R}{\delta \text{wt}\%}. \quad (5.9)$$

Mění se lineárně v rozmezí od 0,156 nm/wt% do 0,966 nm/wt% a klesá s koncentrací etanolu.



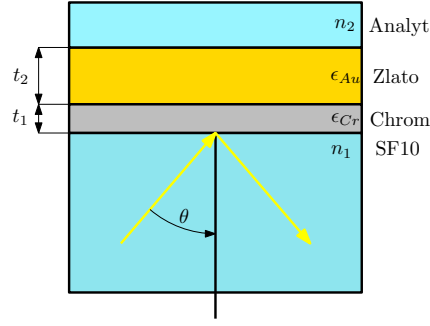
Obrázek 5.7: Derivace fázových posuvů pro různé analyty.



Obrázek 5.8: Rezonanční vlnová délka jako funkce koncentrace etanolu.

5.3 Teoretická analýza

SPR struktura, která byla uvažována při modelování fázového posuvu, je na obrázku 5.9. Skládá se ze substrátu (sklo SF10), tenké vrstvy chromu s tloušťkou $t_1=2$ nm, tenké vrstvy zlata s tloušťkou $t_2=44,8$ nm a ze superstrátu, kterým je analyt nebo pro případ výpočtu referenční fáze vzduch.

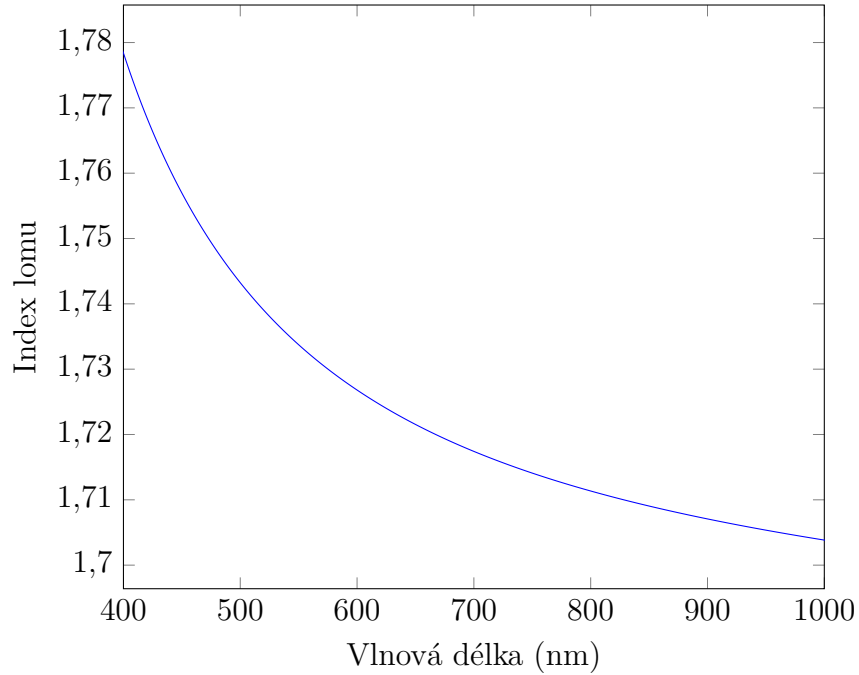


Obrázek 5.9: SPR struktura uvažovaná pro modelování fázového posuvu.

Pro určení fázového posuvu je potřeba vyjádřit disperzní relace všech prostředí vystupujících ve struktuře. Materiál substrátu je sklo SF10 a je charakterizován indexem lomu n_1 . K vyjádření indexu lomu použijeme Sellmeierovu formuli se třemi členy [18]

$$n_1^2(\lambda, T_0) = 1 + \sum_{i=1}^3 \frac{A_i \lambda^2}{\lambda^2 - B_i}. \quad (5.10)$$

Hodnoty Sellmeierových koeficientů A_i a B_i jsou $A_1 = 1,61625977$, $A_2 = 0,259229334$, $A_3 = 1,07762317$, $B_1 = 0,0127534559, \mu\text{m}^2$, $B_2 = 0,0581983954, \mu\text{m}^2$ a $B_3 = 116,60768, \mu\text{m}^2$, kde λ je vlnová délka v μm a koeficienty jsou platné pro teplotu 20°C .



Obrázek 5.10: Disperze skla SF10.

Změnu indexu lomu v závislosti na teplotě lze vyjádřit jako [23]

$$\Delta n_1^2(\lambda, \Delta T) = \frac{n_1^2(\lambda, T_0) - 1}{2n_1^2(\lambda, T_0)} \left(D_1 \Delta T + D_2 \Delta T^2 + D_3 \Delta T^3 + \frac{E_1 \Delta T + E_2 \Delta T^2}{\lambda^2 - \lambda_{TK}^2} \right), \quad (5.11)$$

kde hodnoty konstant D_i , E_i a λ_{TK} jsou $D_1 = 5,31 \cdot 10^{-6} K^{-1}$, $D_2 = 1,59 \cdot 10^{-8} K^{-2}$, $D_3 = -4,07 \cdot 10^{-11} K^{-3}$, $E_1 = 1,28 \cdot 10^{-6} K^{-1}$, $E_2 = 1,32 \cdot 10^{-9} K^{-2}$ a $\lambda_{TK} = 0,27 \mu m$ a λ je vlnová délka v μm . Index lomu za teploty T může být vyjádřen jako

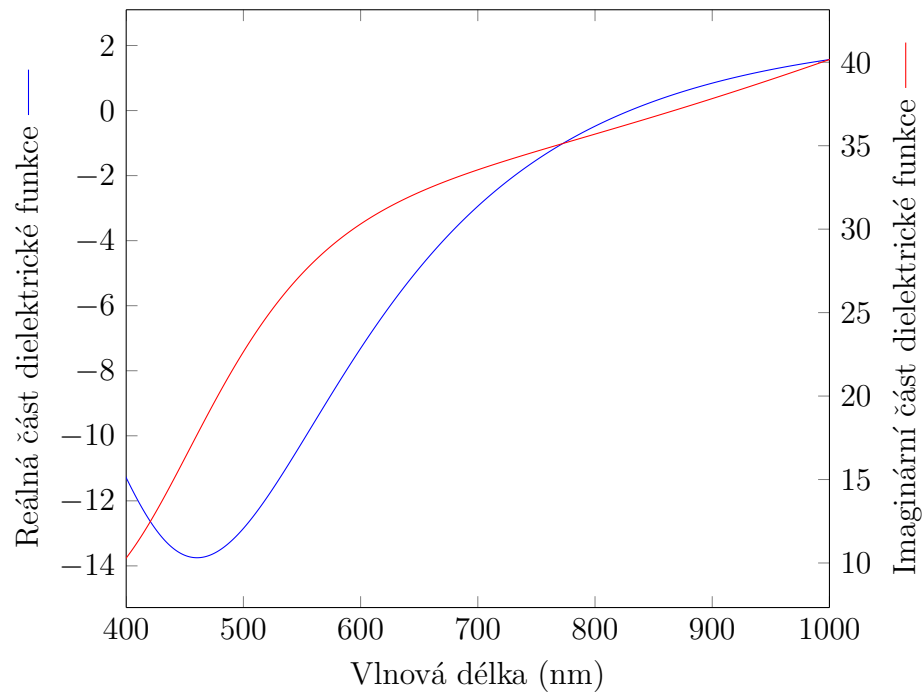
$$n_1(\lambda, T) = n_1(\lambda, T_0) + \Delta n_1(\lambda, T). \quad (5.12)$$

Disperze skla SF10 pro teplotu $T=293,15$ K je na obrázku 5.10.

K vyjádření dielektrické funkce vrstvy chromu a zlata využijeme Drudeho-Lorentzův model se dvěma lorentzovskými členy [24]

$$\epsilon_{Au}(\omega) = \epsilon_\infty - \frac{\omega_D^2}{\omega^2 - i\gamma\omega} + \sum_p^{n=2} \Delta\epsilon_p \frac{\Omega_p^2}{\Omega_p^2 - \omega^2 - i\Gamma_p\omega}. \quad (5.13)$$

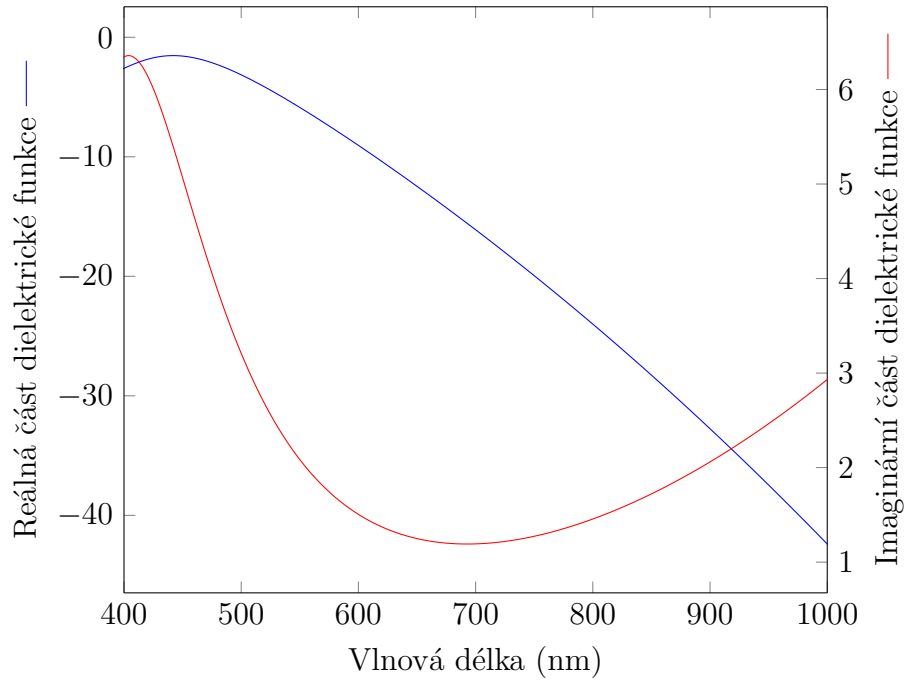
Dielektrická funkce chromu je na obrázku 5.11 a parametry modelu pro chrom jsou uvedeny v tabulce 1. Dielektrická funkce zlata je na obrázku 5.12 a parametry modelu pro zlato jsou v tabulce 2.



Obrázek 5.11: Dielektrická funkce chromu (modře reálná část, červeně imaginární část).

ϵ_∞	1,0000	$\omega_D(\text{rad/s})$	$1,6865 \cdot 10^{16}$	$\gamma(\text{rad/s})$	$1,3235 \cdot 10^{14}$
$\Delta\epsilon_1$	27,638	$\Delta\epsilon_2$	-11.854	$\Omega_1(\text{rad/s})$	$4,1259 \cdot 10^{15}$
$\Omega_2(\text{rad/s})$	$4,7105 \cdot 10^{15}$	$\Gamma_1(\text{rad/s})$	$4,3172 \cdot 10^{15}$	$\Gamma_2(\text{rad/s})$	$3,1334 \cdot 10^{15}$

Tabulka 1: Parametry vyjádření dielektrické funkce chromu [24].



Obrázek 5.12: Dielektrická funkce zlata (modře reálná část, červeně imaginární část).

ϵ_∞	6,2137	$\omega_D(\text{rad/s})$	$1,3323 \cdot 10^{16}$	$\gamma(\text{rad/s})$	$1,3235 \cdot 10^{14}$
$\Delta\epsilon_1$	3,4620	$\Delta\epsilon_2$	-3,4886	$\Omega_1(\text{rad/s})$	$4,7914 \cdot 10^{15}$
$\Omega_2(\text{rad/s})$	$4,2111 \cdot 10^{15}$	$\Gamma_1(\text{rad/s})$	$2,1367 \cdot 10^{15}$	$\Gamma_2(\text{rad/s})$	$4,5572 \cdot 10^{17}$

Tabulka 2: Parametry vyjádření dielektrické funkce zlata [24].

Analyt je tvořen destilovanou vodou s různou hmotnostní koncentrací etanolu (0 wt%; 1,25 wt%; 2,5 wt%; 5 wt% a 10 wt%). Pro popis disperze analytu je nejdříve třeba popsat disperze obou jeho složek. Disperze destilované vody může být vyjádřena Sellmeierovým vztahem [25]

$$n_W^2(\lambda) = 1 + \sum_{n=1}^4 \frac{A_n \lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_n^2}, \quad (5.14)$$

s konstantami A_i a λ_i . Jejich hodnoty pro teplotu 20°C jsou $A_1 = 5,684027565 \cdot 10^{-1}$, $A_2 = 1,726177391 \cdot 10^{-1}$, $A_3 = 2,086189578 \cdot 10^{-2}$, $A_4 = 1,130748688 \cdot 10^{-1}$, $\lambda_1 = 5,101829712 \cdot 10^{-3} \mu\text{m}^2$, $\lambda_2 = 1,821153936 \cdot 10^{-2} \mu\text{m}^2$, $\lambda_3 = 2,620722293 \cdot 10^{-2} \mu\text{m}^2$, $\lambda_4 = 1,069792721 \cdot 10 \mu\text{m}^2$. Disperzi etanolu vyjádříme pomocí Cauchyho vztahu [26]

$$n_E(\lambda) = A + B\lambda^{-2} + C\lambda^{-4}, \quad (5.15)$$

kde $A = 1,35265$, $B = 0,0030 \mu\text{m}^2$ a $C = 0,00002 \mu\text{m}^4$. Hustotu směsi obsahující destilovanou vodu a etanol s hmotnostní koncentrací w určíme polynomem [27]

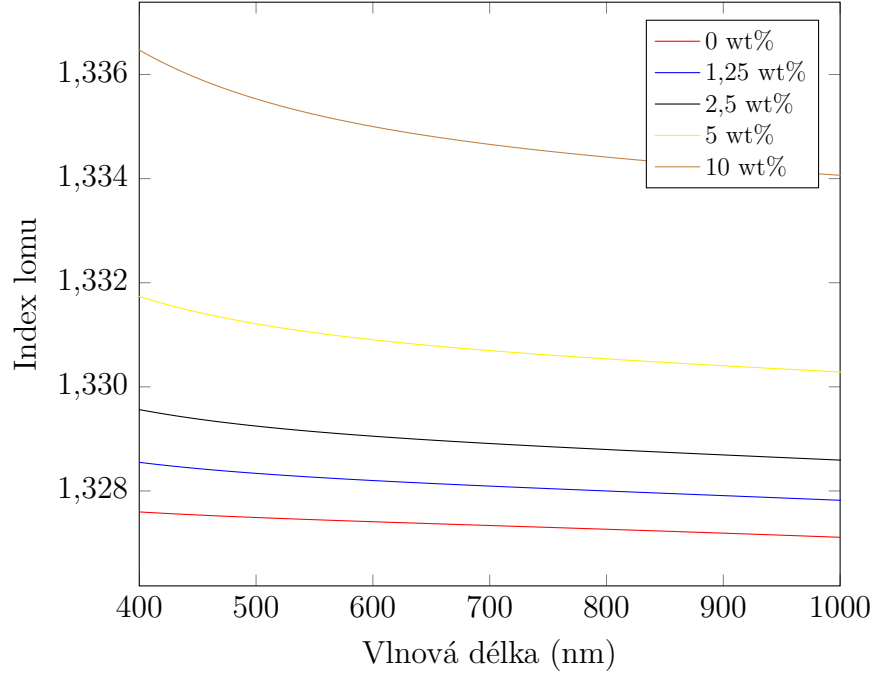
$$\rho_a = p_1 w^6 + p_2 w^5 + p_3 w^4 + p_4 w^3 + p_5 w^2 + p_6 w + p_7. \quad (5.16)$$

Konstanty polynomu jsou $p_1 = 0,56212123489587$, $p_2 = -2,31654515224970$, $p_3 = 0,353407808898096$, $p_4 = -2,47093433413390$, $p_5 = 0,69577351703880$,

$p_6 = -0,21365850293626$ a $p_7 = 0,99846467991210$. Disperzi binární směsi pak lze určit pomocí Lorentzova-Lorenzova vztahu [13]

$$\frac{n_A^2(\lambda) - 1}{n_A^2(\lambda) + 2} = \left(\frac{n_W^2(\lambda) - 1}{n_W^2(\lambda) + 2} \right) \left(\frac{\rho_A}{\rho_W} \right) w_W + \left(\frac{n_E^2(\lambda) - 1}{n_E^2(\lambda) + 2} \right) \left(\frac{\rho_A}{\rho_E} \right) w_E, \quad (5.17)$$

kde $\rho_w = 998,205 \text{ kg/m}^3$ a $\rho_e = 789,3 \text{ kg/m}^3$ jsou hustoty obou složek [28], w_W a w_E jsou hmotnostní % obou složek (a platí $w_W + w_E = 1$). Disperze analytů (pro koncentrace etanolu 0 wt%; 1,25 wt%; 2,5 wt%; 5 wt% a 10 wt%) jsou na obrázku 5.13.



Obrázek 5.13: Disperze analytů.

Jako superstrát při výpočtu referenční fáze je uvažován vzduch s konstantním indexem lomu $n_2 = 1$.

V uvažované struktuře je každé rozhraní dvou prostředí charakterizováno komplexními koeficienty odrazivosti pro s polarizaci r_s^{ab} a pro p polarizaci r_p^{ab} , kde a a b jsou indexy označující prostředí. Koeficient odrazivosti pro celou strukturu lze určit podle zobecněných Airyho vztahů odvozených v části 2.5.3 jako

$$r_{s,p}^{0123} = \frac{r_{s,p}^{01} + r_{s,p}^{123} e^{-i2k_{z1}t_1}}{1 + r_{s,p}^{01} r_{s,p}^{123} e^{-i2k_{z1}t_1}}, \quad (5.18)$$

kde

$$r_{s,p}^{123} = \frac{r_{s,p}^{12} + r_{s,p}^{23} e^{-i2k_{z2}t_2}}{1 + r_{s,p}^{12} r_{s,p}^{23} e^{-i2k_{z2}t_2}}. \quad (5.19)$$

Zde jsou t_1 a t_2 tloušťky tenkých vrstev, $t_1 k_{z1}$ a $t_2 k_{z2}$ reprezentují fázové posuvy způsobené průchodem tenkými vrstvami. Uvažujme nyní svazek světla složený z s a p -polarizované komponenty procházející substrátem a dopadající na tenké vrstvy pod úhlem dopadu θ . SPR se projeví fázovým posuvem mezi s a p polarizací a informace o fázi $\phi_{s,p}(\lambda)$ je vepsána ve vyjádření komplexního koeficientu odrazivosti

$r_{s,p}^{0123} = |r_{s,p}^{0123}|e^{i\phi_{s,p}}$. Fázový posuv můžeme určit jako $\Delta_{SPR}(\lambda) = \Phi(\lambda) - \Phi_{ref}(\lambda)$, kde $\Phi(\lambda) = \phi_s(\lambda) - \phi_p(\lambda)$ je fázový rozdíl mezi p - a s -polarizovanou komponentou, když k jevu dochází. Referenční fázový rozdíl $\Phi_{ref}(\lambda)$ je vzat pro měření se vzduchem, kdy k jevu SPR nedochází v daném spektrálním rozsahu.

Jak bylo uvedeno v části 2.6, interakci elektromagnetických vln s vícevrstevnými strukturami lze popsat pomocí matic. Přenosová matice pro dvě tenké vrstvy obklopené dvěma polo-nekonečnými prostředními bude mít tvar

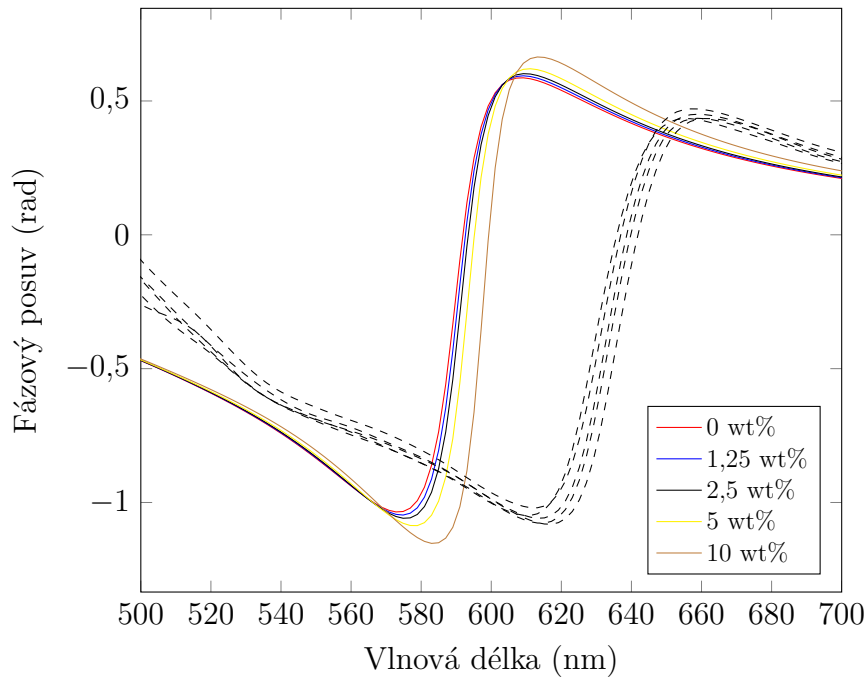
$$\begin{pmatrix} M_{11} & M_{12} \\ M_{21} & M_{22} \end{pmatrix} = D_0^{-1} \left[\prod_{l=1}^2 D_l P_l D_l^{-1} \right] D_S, \quad (5.20)$$

kde D_l a P_l jsou dynamická a propagační matice pro l -tou vrstvu, D_0 je dynamická matice pro substrát (sklo SF10) a D_S je dynamická matice superstrátu (analyt nebo vzduch). Koeficient odrazivosti vyjádříme jako

$$r = |r|e^{i\phi_{s,p}} = \frac{M_{21}}{M_{11}}. \quad (5.21)$$

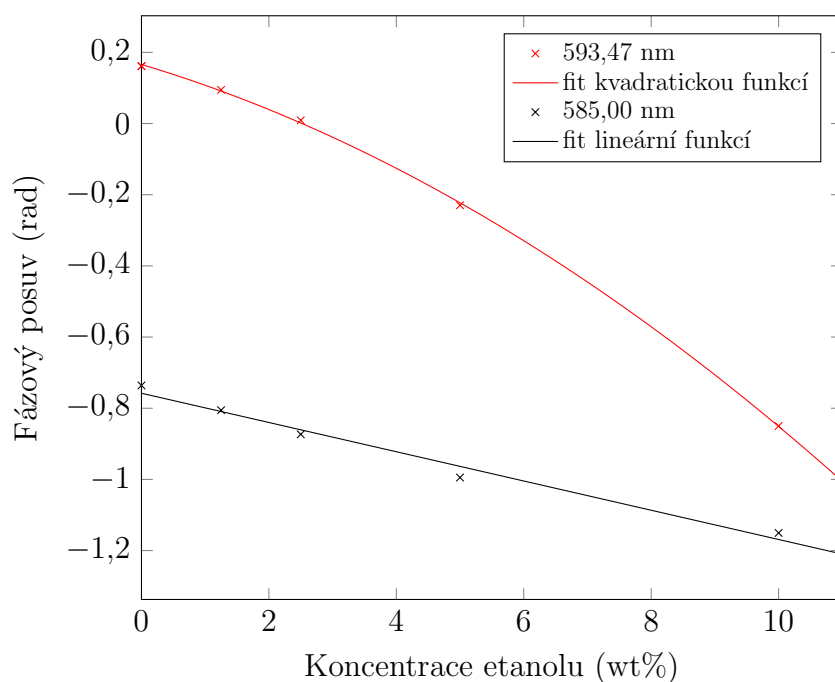
5.4 Teoretické výsledky

Teoretické fázové posuvy pro různé analyty jsou na obrázku 5.14. Čárkovaně jsou zobrazeny experimentální výsledky a lze pozorovat jejich nesoulad s teoretickými výsledky.



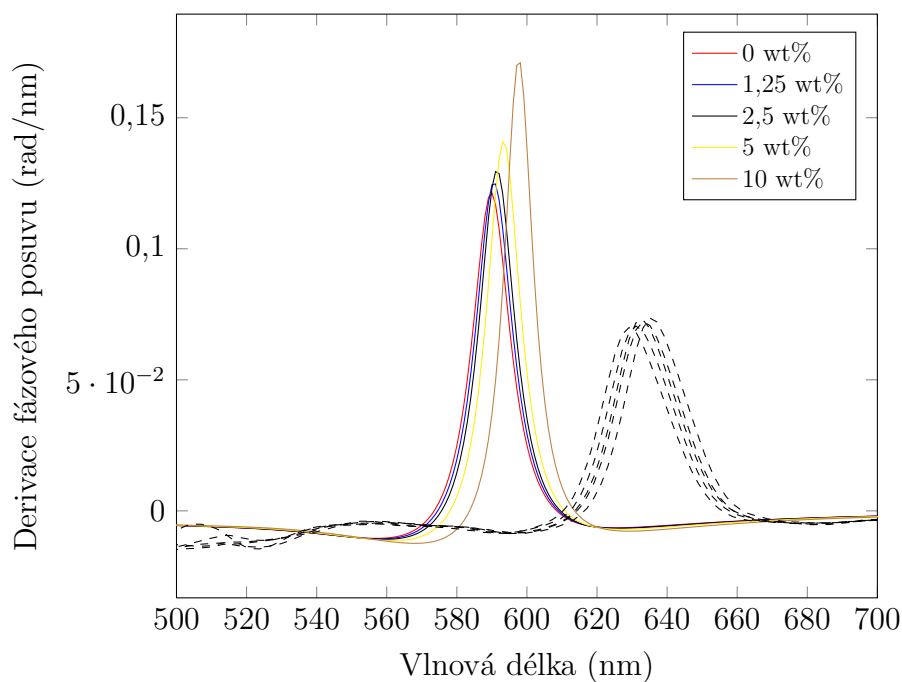
Obrázek 5.14: Teoretické a experimentální (čárkovaně) fázové posuvy pro různé analyty.

K největším změnám fázového posuvu pro různé analyty a tím pádem k nejcitlivějšímu měření dochází na vlnové délce $\lambda_2 = 593,47$ nm. Fázový posuv měřen na této vlnové délce je na obrázku 5.15 a vykazuje kvadratickou závislost. Citlivost se mění lineárně v rozmezí hodnot od -0,054 rad/wt% do -0,150 rad/wt% a roste v absolutní hodnotě s koncentrací etanolu. K lineární změně fázového posuvu se blíží vlnová délka 585 nm, citlivost měření na této vlnové délce je -0,041 rad/nm.

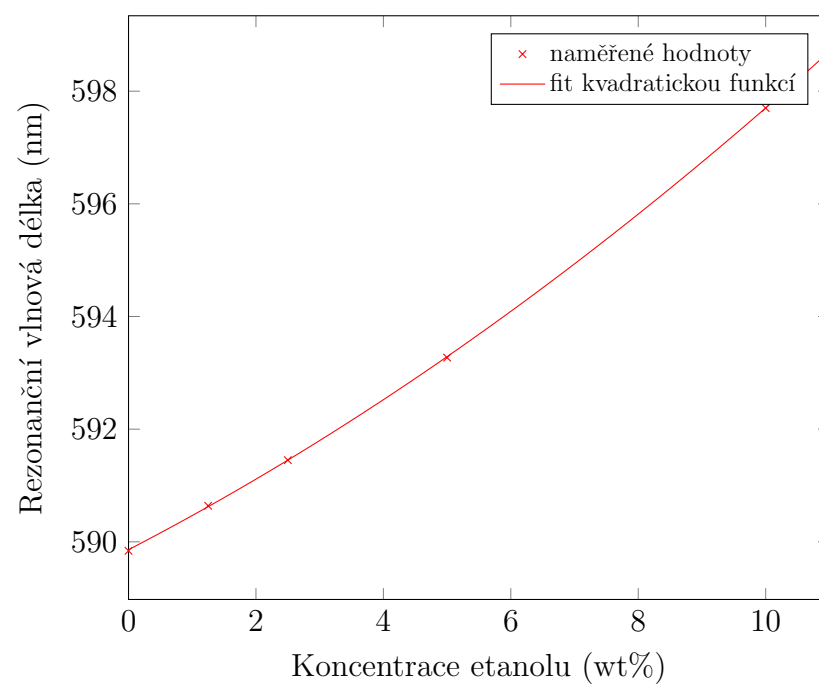


Obrázek 5.15: Fázový posuv jako funkce koncentrace etanolu na dvou různých vlnových délkách.

Spektrální závislosti derivace fázových posuvů jsou na obrázku 5.16. Rezonanční vlnová délka jako funkce koncentrace etanolu je na obrázku 5.17. Citlivost se lineárně mění v rozmezí od 0,587 nm/wt% do 0,626 nm/wt%, přičemž roste s koncentrací etanolu. Výsledky byly publikovány v rámci konferenčního příspěvku [29].



Obrázek 5.16: Teoretické a experimentální (čárkovaně) spektrální závislosti derivace fázového posuvu pro různé analyty.



Obrázek 5.17: Rezonanční vlnová délka jako funkce koncentrace etanolu v analytu.

6 Experiment II

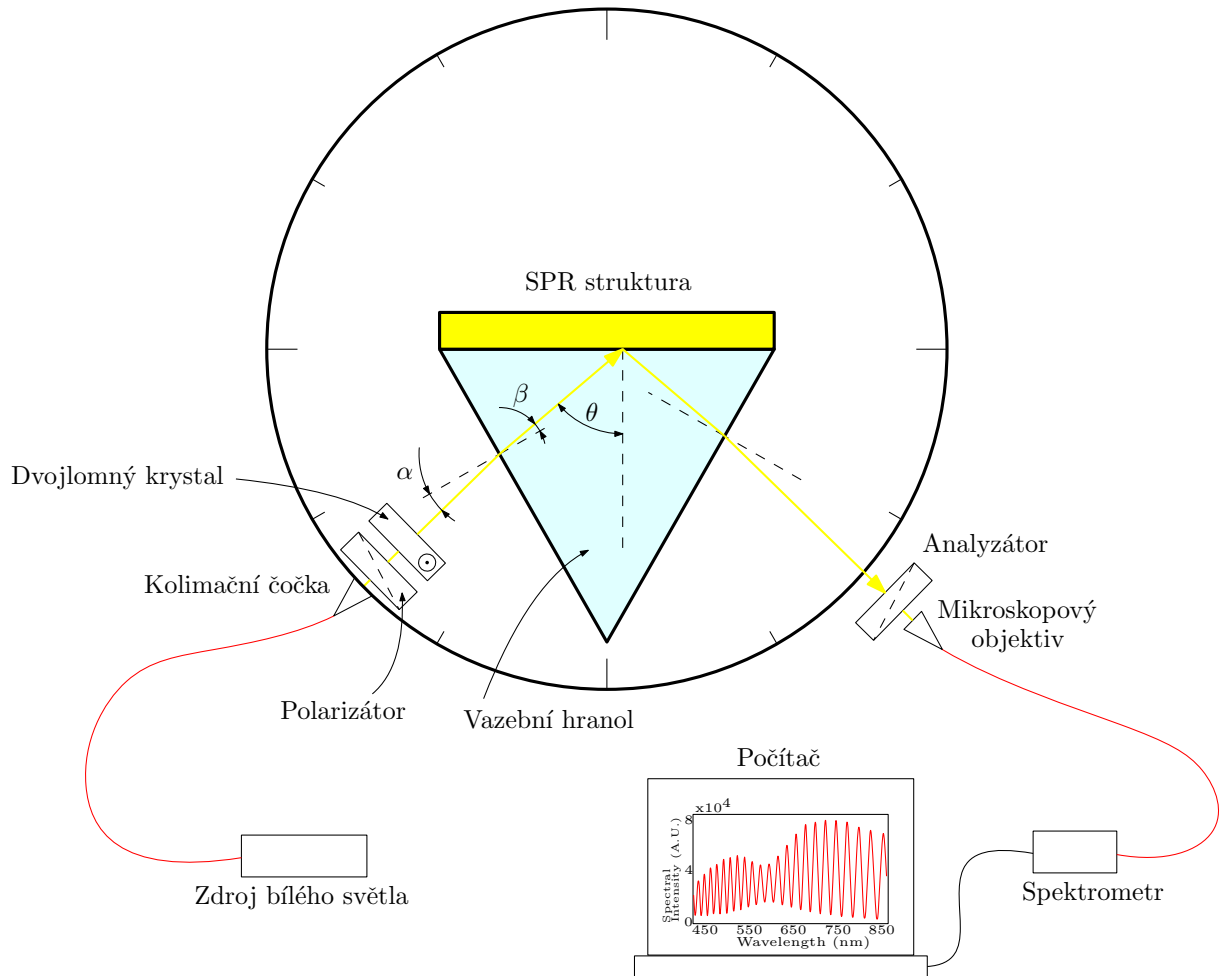
Výrazný nesoulad teoretických a experimentálních výsledků byl mimo jiné způsoben dlouhou historií použité SPR struktury, proto v tomto experimentu byla použita struktura nová. Cílem druhého experimentu bylo určit dielektrickou funkci $\epsilon_{Au}(\lambda)$ tenké vrstvy zlata nové SPR struktury použité v experimentální sestavě. Byl měřen fázový posuv v Kretschmannově uspořádání pro různé úhly dopadu a následně provedena optimalizace parametrů vyjádření dielektrické funkce $\epsilon_{Au}(\lambda)$.

6.1 Experimentální sestava

Experimentální sestava (Obr. 6.1) je totožná se sestavou použitou v experimentu I, liší se ovšem možností nastavení úhlu dopadu θ pomocí otočného podstavce opatřeném goniometrem, na kterém je připevněn kolimátor s polarizátorem a s dvojlomným krystalem. Úhel dopadu θ může být určen z nastaveného úhlu α (viz obrázek 6.1) podle vztahu

$$\theta = 60^\circ - \sin^{-1} \left[\frac{n_p(\lambda_R)}{n_{air}(\lambda_R)} \sin \alpha \right], \quad (6.1)$$

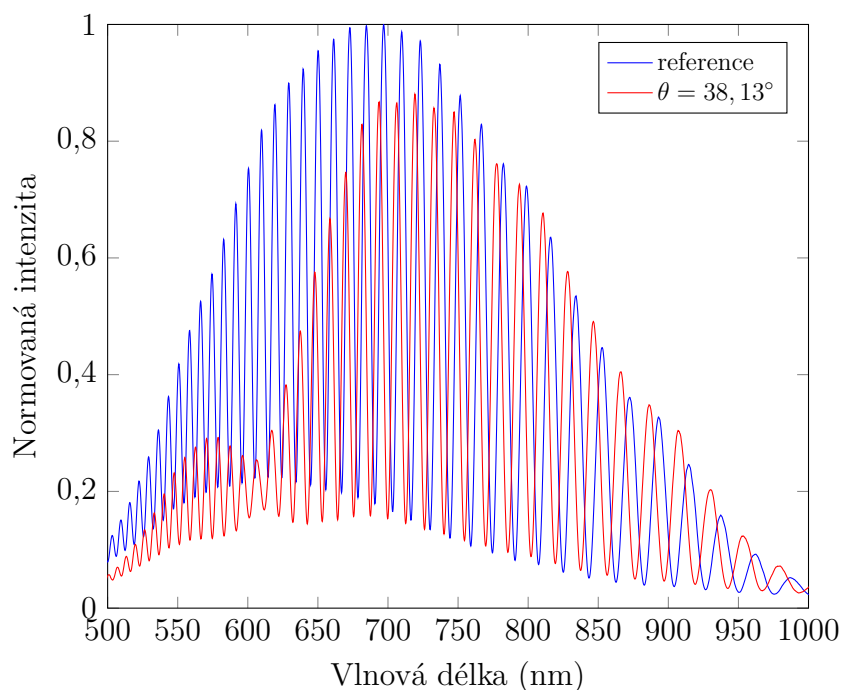
kde $n_{air}(\lambda_R)$ a $n_p(\lambda_R)$ jsou po sobě index lomu vzduchu a index lomu hranolu na rezonanční vlnové délce λ_R .



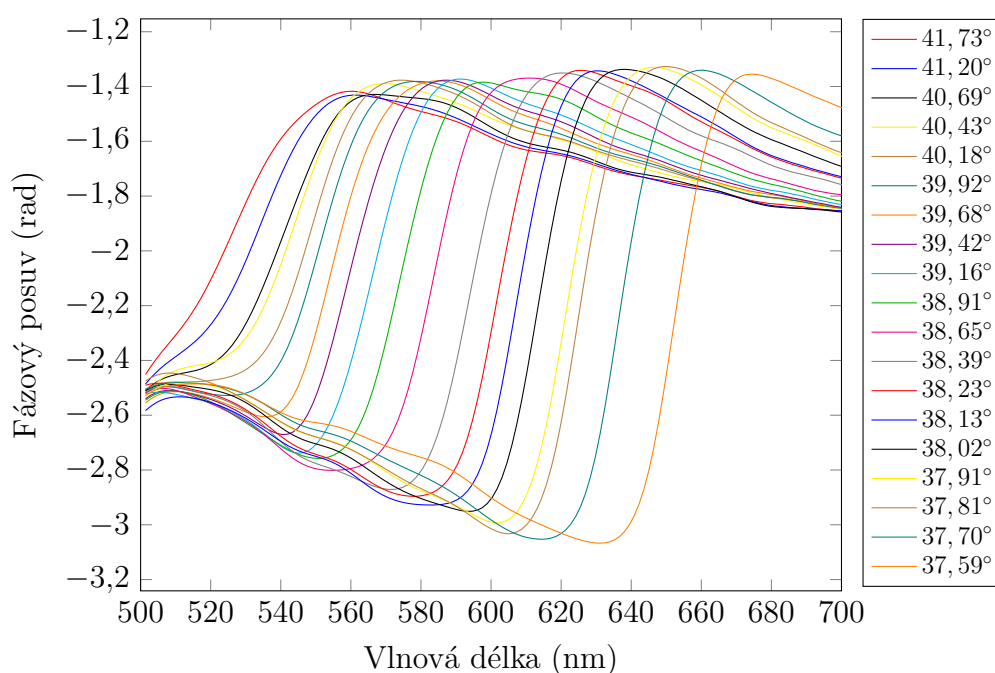
Obrázek 6.1: Druhá experimentální sestava využívající otočný posuv s goniometrem.

6.2 Experimentální výsledky

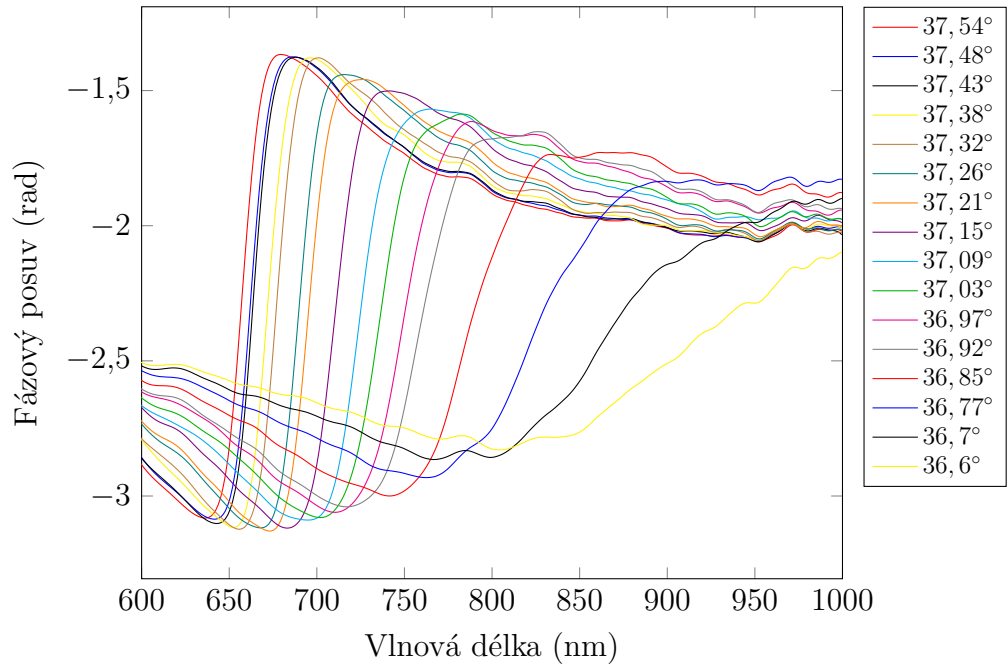
K určení dielektrické funkce ve spektrálním rozsahu od 526 to 912 nm bylo provedeno 35 měření pro úhly dopadu od 36.6° do 41.73° . Pro každé měření byl obdržen spektrální interferogram (příklad je na obrázku 6.2). Spektrální fázové posuvy jsou na obrázku 6.3 (úhly dopadu od $37,54^\circ$ do $41,73^\circ$) a na obrázku 6.4 (úhly dopadu od $36,6^\circ$ do $37,48^\circ$).



Obrázek 6.2: Spektrální interferogram pro úhel dopadu $\theta=38,13^\circ$ spolu s referenčním.



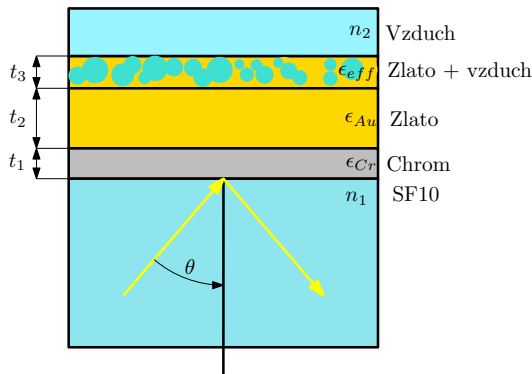
Obrázek 6.3: Spektrální fázové posuvy pro různé úhly dopadu pro vzduch.



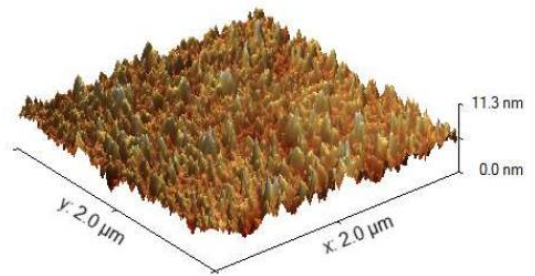
Obrázek 6.4: Spektrální fázové posuvy pro různé úhly dopadu pro vzduch.

6.3 Teoretická analýza

Pro zpřesnění výpočtů byla v SPR struktuře uvažována tenká vrstva efektivního prostředí, která aproximuje drsnost povrchu zlaté vrstvy. Tloušťka této vrstvy je $t_3=2$ nm, což odpovídá topografickému měření provedeného metodou mikroskopie atomárních sil AFM. Uvažovaná struktura je na obrázku 6.5, výsledek topografického měření je na obrázku 6.6.



Obrázek 6.5: Teoretická SPR struktura.



Obrázek 6.6: Topografie zlaté vrstvy.

Dielektrická funkce efektivního prostředí je vyjádřena pomocí vztahu odvozeného v části 3.2

$$\frac{\epsilon_{ef} - \epsilon_H}{\epsilon_{ef} + 2\epsilon_H} = f \frac{\epsilon_A - \epsilon_H}{\epsilon_A + 2\epsilon_H} + (1 - f) \frac{\epsilon_B - \epsilon_H}{\epsilon_B + 2\epsilon_H}, \quad (6.2)$$

kde ϵ_A je dielektrická funkce prostředí A (zlato), ϵ_B je dielektrická funkce prostředí B (vzduch) a ϵ_H je dielektrická funkce matrice.

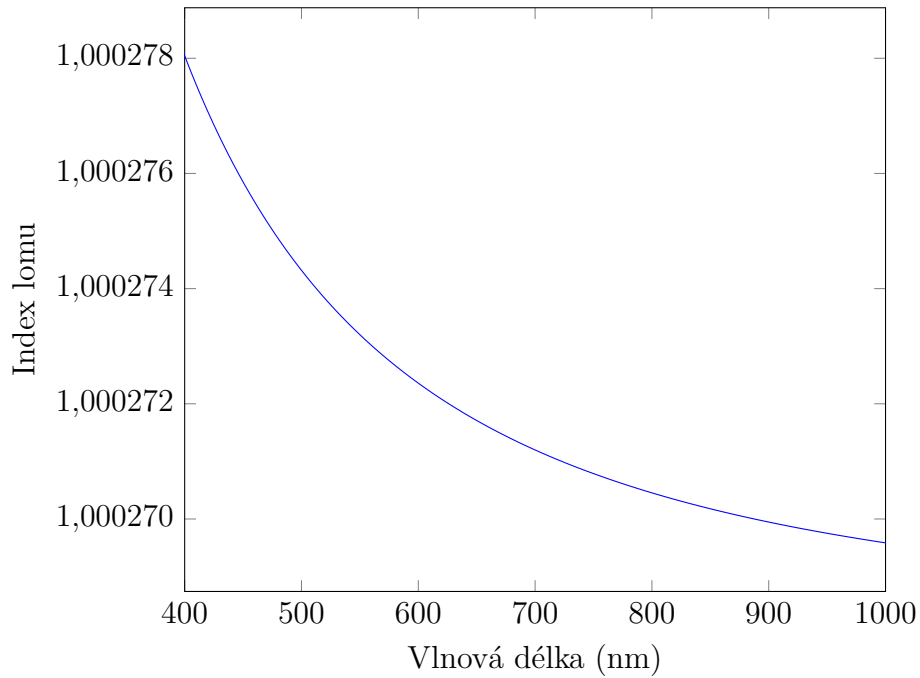
Disperzní relace všech použitých materiálů jsou vyjádřeny stejně, jako u modelování v rámci prvního experimentu. Pro zpřesnění výpočtů byla pouze uvažovaná disperze vzduchu. Index lomu vzduchu n_2 vyjádříme pomocí Cauchyho disperzní formule [23]

$$n_2(\lambda) = n_0 + \frac{A_1\lambda^2}{B_1\lambda^2 - 1} + \frac{A_2\lambda^2}{B_2\lambda^2 - 1}, \quad (6.3)$$

kde hodnoty koeficientů A_i a B_i jsou $A_1 = 2,94981 \cdot 10^{-2} \mu\text{m}^{-2}$, $A_2 = 2,554 \cdot 10^{-4} \mu\text{m}^{-2}$, $B_1 = 146 \mu\text{m}^2$, $B_2 = 41 \mu\text{m}^2$, λ je vlnová délka v μm a $n_0 = 1,000064328$. Koeficienty jsou platné pro teplotu 15°C a tlak $101,3 \text{ kPa}$. Pro započítání vlivu teploty a tlaku na index lomu použijeme vztah [23]

$$n_{air}(\lambda, p, T) = 1 + \frac{n_{air}(\lambda) - 1}{1 + \alpha(T - T_0)} \frac{p}{p_0}, \quad (6.4)$$

kde $\alpha = 3,4785 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ je koeficient teplotní roztažnosti vzduchu. Disperze vzduchu je na obrázku 6.7.



Obrázek 6.7: Disperze vzduchu.

Airyho vztahy zobecněné pro tři tenké vrstvy obklopené dvěma polo-nekonečnými prostředími jsou

$$r_{s,p}^{01234} = \frac{r_{s,p}^{01} + r_{s,p}^{1234} e^{-i2k_{z1}t_1}}{1 + r_{s,p}^{01} r_{s,p}^{1234} e^{-i2k_{z1}t_1}}, \quad (6.5)$$

kde

$$r_{s,p}^{1234} = \frac{r_{s,p}^{12} + r_{s,p}^{234} e^{-i2k_{z2}t_2}}{1 + r_{s,p}^{12} r_{s,p}^{234} e^{-i2k_{z2}t_2}}, \quad (6.6)$$

a

$$r_{s,p}^{234} = \frac{r_{s,p}^{23} + r_{s,p}^{34} e^{-i2k_{z3}t_3}}{1 + r_{s,p}^{23} r_{s,p}^{34} e^{-i2k_{z3}t_3}}. \quad (6.7)$$

Zde t_1 , t_2 a t_3 jsou tloušťky tenkých vrstev a t_1k_{z1} , t_2k_{z2} a t_3k_{z3} reprezentují fázové posuvy způsobené průchodem tenkými vrstvami. Pokud chceme k výpočtům využít maticového formalismu, má přechodová matice pro třívrstvý systém tvar

$$\begin{pmatrix} M_{11} & M_{12} \\ M_{21} & M_{22} \end{pmatrix} = D_0^{-1} \left[\prod_{l=1}^3 D_l P_l D_l^{-1} \right] D_S, \quad (6.8)$$

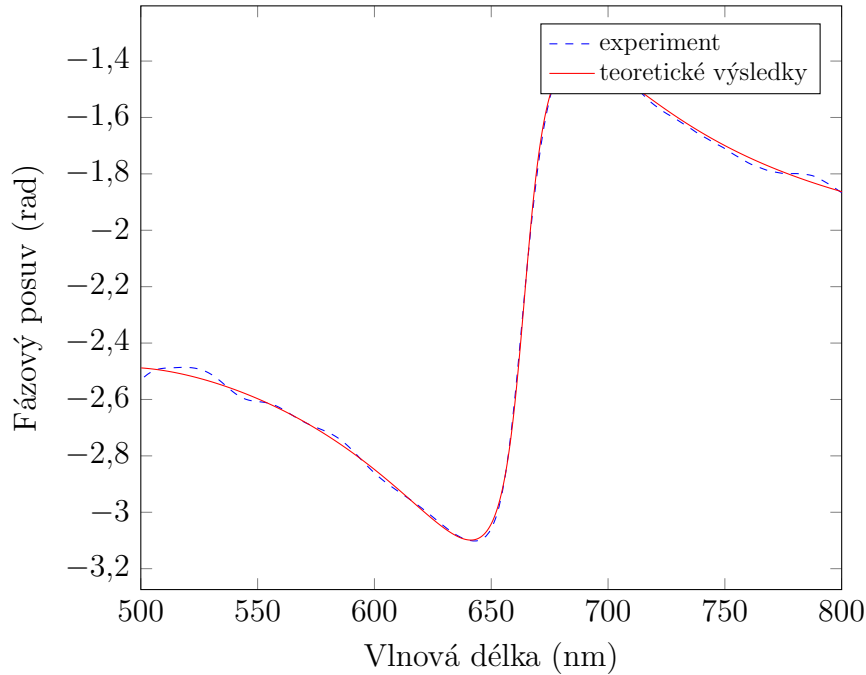
kde D_l a P_l jsou dynamická a matice průchodu pro l -tou vrstvu, D_0 je dynamická matice pro substrát (sklo SF10) a D_S je dynamická matice superstrátu (vzduch).

6.4 Optimalizace

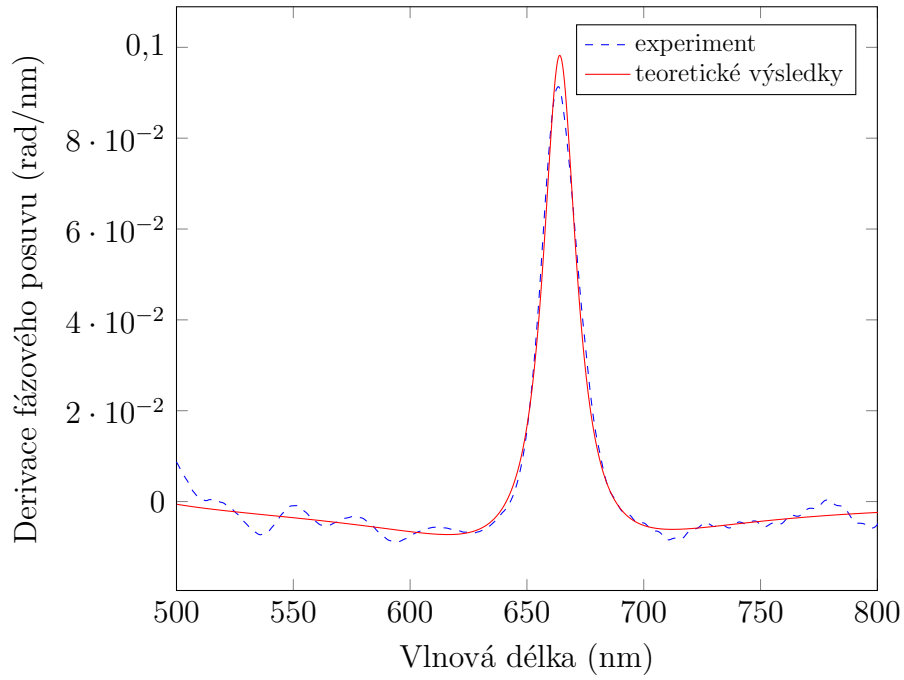
Optimalizací parametrů modelu zlata 5.13 byly minimalizovány rozdíly mezi teoretickými a experimentálními výsledky fázového posuvu v okolí rezonanční vlnové délky. Šlo tedy o minimalizaci funkce

$$F_i = \sum_{\lambda} \sqrt{(\phi(\lambda) - \phi_{exp}(\lambda))^2}, \quad (6.9)$$

pro každý úhel dopadu, kde $\phi(\lambda)$ je teoretický fázový posuv a $\phi_{exp}(\lambda)$ je fázový posuv získaný měřením. K minimalizaci byla využita funkce *fminsearch* implementovaná v softwarovém prostředí Matlab, která je založena na Nelderově-Meadově algoritmu [30]. Aby optimalizace byla provedena v okolí rezonanční vlnové délky λ_{Ri} , argument odmocniny ve vztahu 6.9 byl násoben Gaussovou funkcí se středem v rezonanční vlnové délce. Pološířka funkce byla zvolena $\sigma=70$ nm. Teoretický fázový posuv s parametry získanými optimalizací pro úhel dopadu $\theta=37,43^\circ$ je na obrázku 6.8 spolu s experimentálním fázovým posuvem. Spektrální derivace fázového posuvu s optimalizovanými parametry je na obrázku 6.9.



Obrázek 6.8: Porovnání naměřeného fázového posuvu spolu s teoretickým posuvem pro úhel dopadu $\theta=37,43^\circ$.



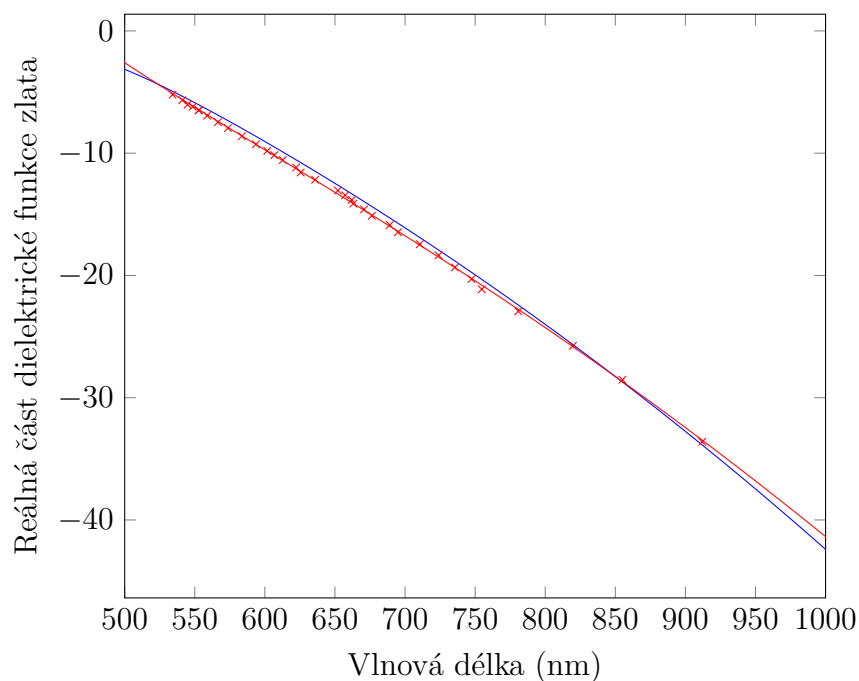
Obrázek 6.9: Porovnání spektrální derivace měřeného fázového posuvu s teoretickým výsledkem pro úhel dopadu $\theta=37,43^\circ$.

Pro každé měření tak byla optimalizací získána sada devíti parametrů modelu zlata, a ty následně použity k určení komplexní dielektrické funkce na rezonančních vlnových délkách. Hodnoty reálné a imaginární části dielektrické funkce zlata na rezonančních vlnových délkách byly následně fitovány modelem podle rovnice (5.13), výsledkem byly finální parametry modelu, které jsou uvedeny v tabulce 3.

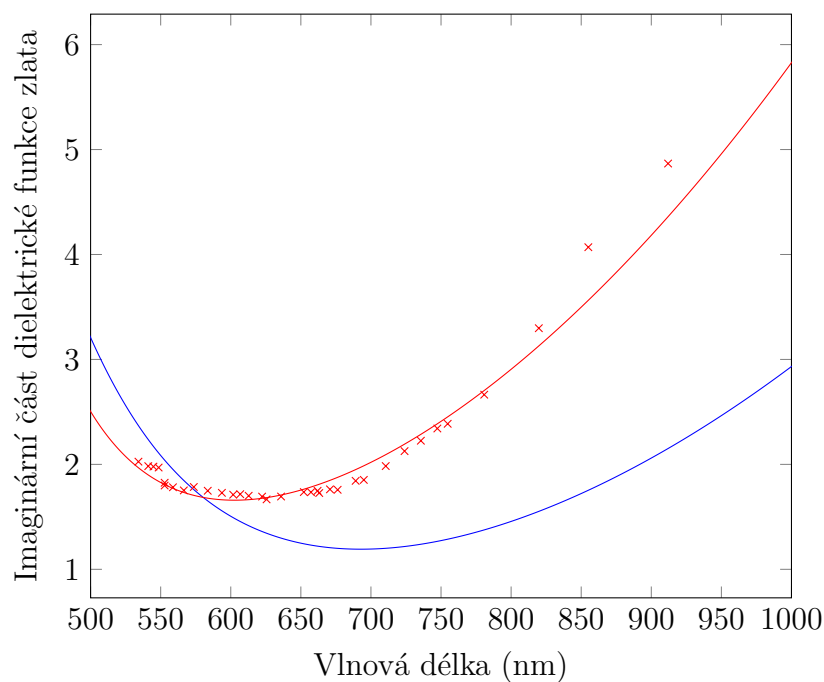
ϵ_∞	4.8176	$\omega_D(\text{rad/s})$	$1.3142 \cdot 10^{16}$	$\gamma(\text{rad/s})$	$2.7404 \cdot 10^{14}$
$\Delta\epsilon_1$	2.0886	$\Delta\epsilon_2$	-1.9615	$\Omega_1(\text{rad/s})$	$4.5233 \cdot 10^{15}$
$\Omega_2(\text{rad/s})$	$3.0590 \cdot 10^{16}$	$\Gamma_1(\text{rad/s})$	$9.7455 \cdot 10^{15}$	$\Gamma_2(\text{rad/s})$	$3.3009 \cdot 10^{17}$

Tabulka 3: Optimalizované parametry modelu zlata.

Reálná část dielektrické funkce s optimalizovanými parametry je na obrázku 6.10 (červeně) spolu s reálnou částí původní dielektrické funkce s parametry podle tabulky 1. Imaginární část dielektrické funkce je na obrázku 6.11 spolu s imaginární částí původní dielektrické funkce. Body, které jsou v obrázcích vyznačeny křížky, jsou hodnoty dielektrické funkce v rezonančních vlnových délkách, které byly fitovány.



Obrázek 6.10: Reálná část dielektrické funkce zlata (modře modelová funkce).



Obrázek 6.11: Imaginární část dielektrické funkce zlata (modře modelová funkce).

6.5 Výsledky

Použitelnost modelu s optimalizovanými parametry demonstrujeme na měření fázové změny pro dva druhy analytu. Jedním je destilovaná voda a druhým směs destilované vody s etanolem s hmotnostní koncentrací 50 wt%. Pro zpřesnění výpočtů byla měřena disperze obou analytů. K měření byl využit disperzní refraktometr Abbemat MW od výrobce Anton Paar (Obr. 6.12).



Obrázek 6.12: Disperzní refraktometr Abbemat MW.

Přesnost měření refraktometrem je $\pm 0,00004$. Měřeno bylo za teploty $23,3^\circ\text{C}$, a to na vlnových délkách 436,3 nm, 484,5 nm, 512,9 nm, 546,9 nm, 589,3 nm, 633,1 nm a 655,7 nm. Naměřené hodnoty byly proloženy Sellmeierovým vztahem

$$n_{W,W_e}^2(\lambda) = 1 + \sum_{n=1}^4 \frac{A_n \lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_i^2},$$

který byl dříve využit k popsání disperze vody (část 5.3). Jako startovací parametry byly pro oba analyty využity parametry platné pro destilovanou vodu a teplotu 20°C [25] $A_1 = 5,684027565 \cdot 10^{-1}$, $A_2 = 1,726177391 \cdot 10^{-1}$, $A_3 = 2,086189578 \cdot 10^{-2}$, $A_4 = 1,130748688 \cdot 10^{-1}$, $\lambda_1 = 5,101829712 \cdot 10^{-3} \mu\text{m}^2$, $\lambda_2 = 1,821153936 \cdot 10^{-2} \mu\text{m}^2$, $\lambda_3 = 2,620722293 \cdot 10^{-2} \mu\text{m}^2$, $\lambda_4 = 1,069792721 \cdot 10 \mu\text{m}^2$. Optimalizované parametry pro destilovanou vodu jsou uvedeny v tabulce 4, parametry pro analyt s hmotnostní koncentrací etanolu 50 wt% jsou v tabulce 5.

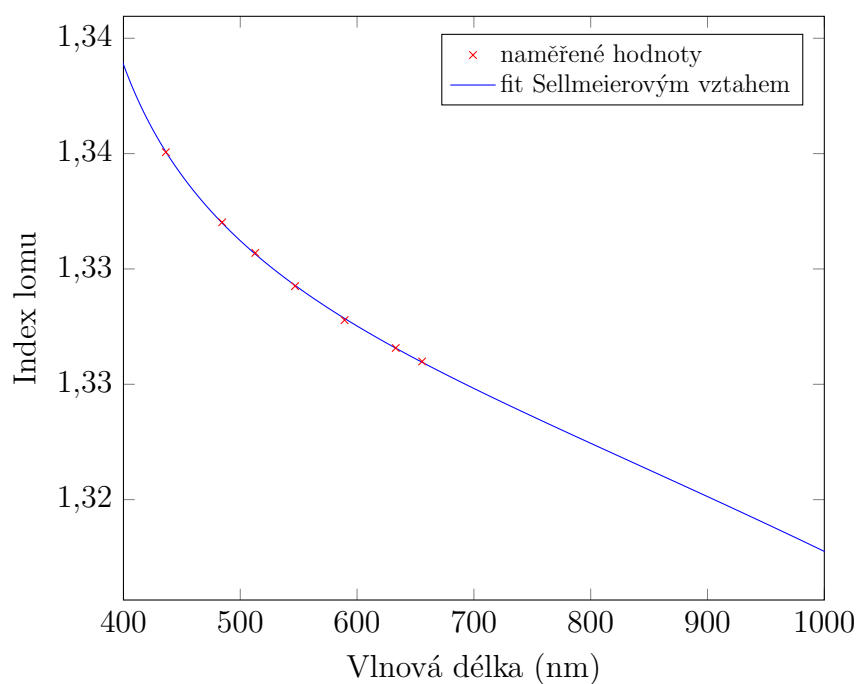
A_1	0,614053445	λ_1	0,038905334
A_2	0,151761478	λ_3	0,134991350
A_3	0,005768207	λ_2	0,333259129
A_4	0,560057507	λ_4	4,715989934

Tabulka 4: Optimalizované parametry pro destilovanou vodu.

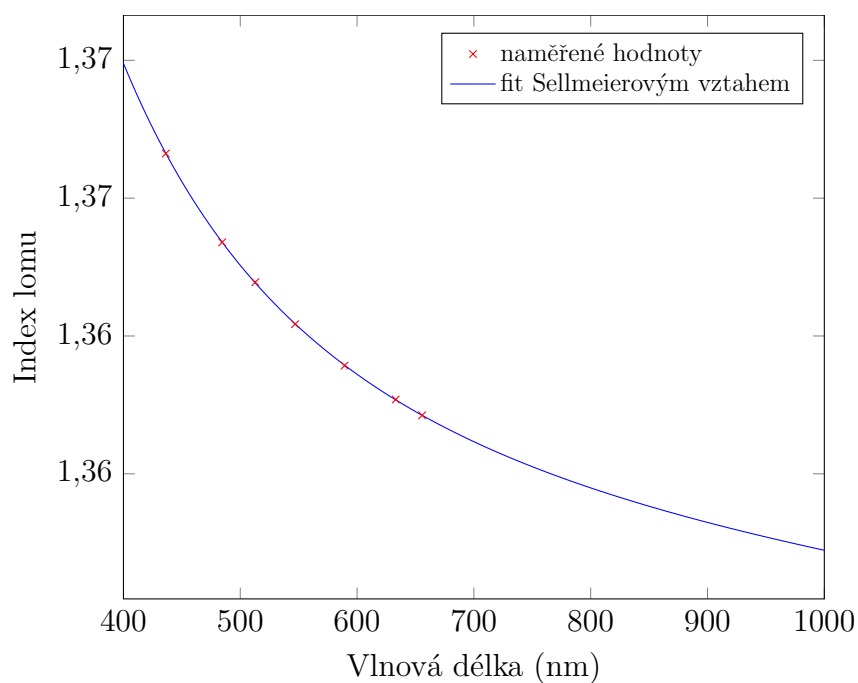
A_1	-0,0476741268	λ_1	-0,016815685
A_2	0,817813148	λ_3	-0,016709670
A_3	0,054582897	λ_2	0,098245015
A_4	0,058118673	λ_4	3,861256401

Tabulka 5: Optimalizované parametry pro analyt s koncentrací etanolu 50 wt%.

Disperze destilované vody je na obrázku 6.13, disperze analytu s 50 wt% etanolu na obrázku 6.14.



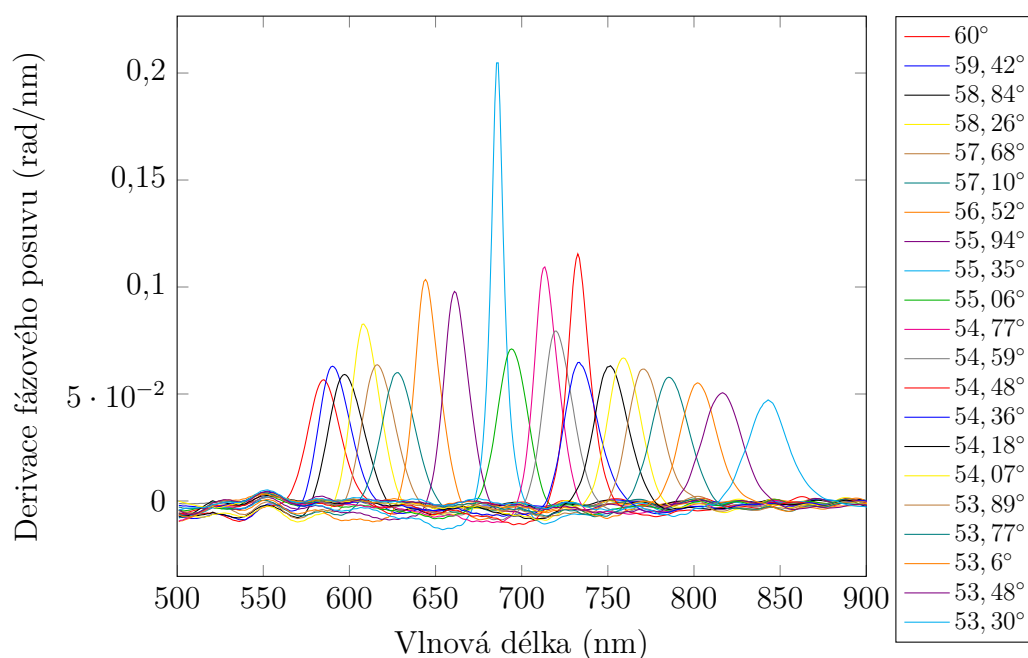
Obrázek 6.13: Disperze destilované vody spolu s hodnotami naměřenými refraktometrem (křížky).



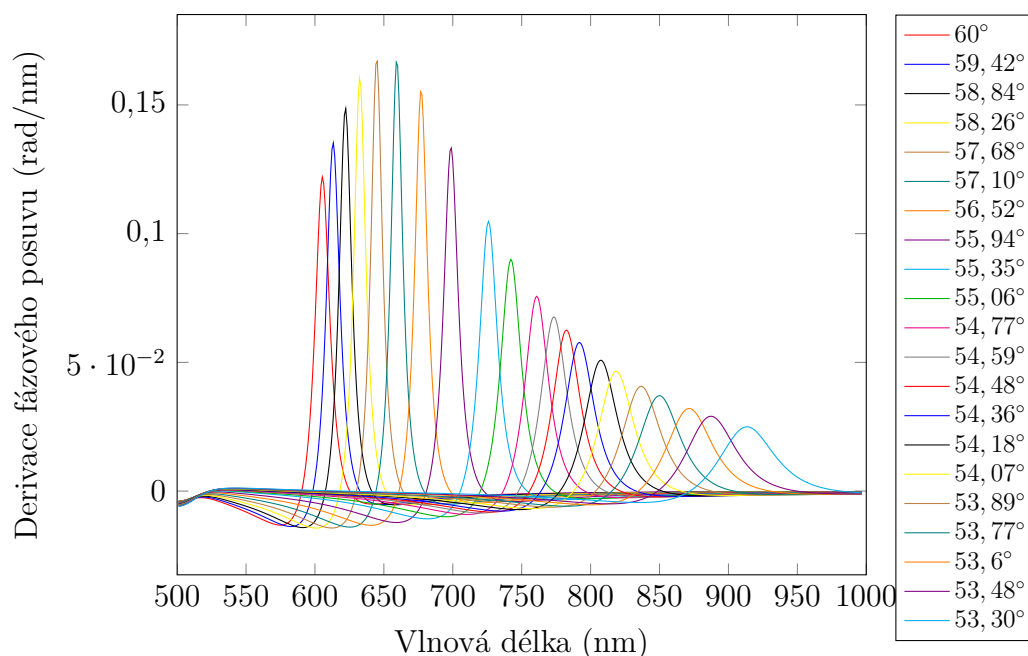
Obrázek 6.14: Disperze analytu s hmotnostní koncentrací etanolu 50 wt% spolu s hodnotami naměřenými refraktometrem (křížky).

6.5.1 Analyt s 0 wt% etanolu

Měřeno bylo pro spektrum úhlů v rozmezí od $53,3^\circ$ do $60,0^\circ$. Experimentální spektrální závislosti derivace fázových posuvů jsou na obrázku 6.15. Teoretické spektrální závislosti derivace fázových posuvů jsou na obrázku 6.16.



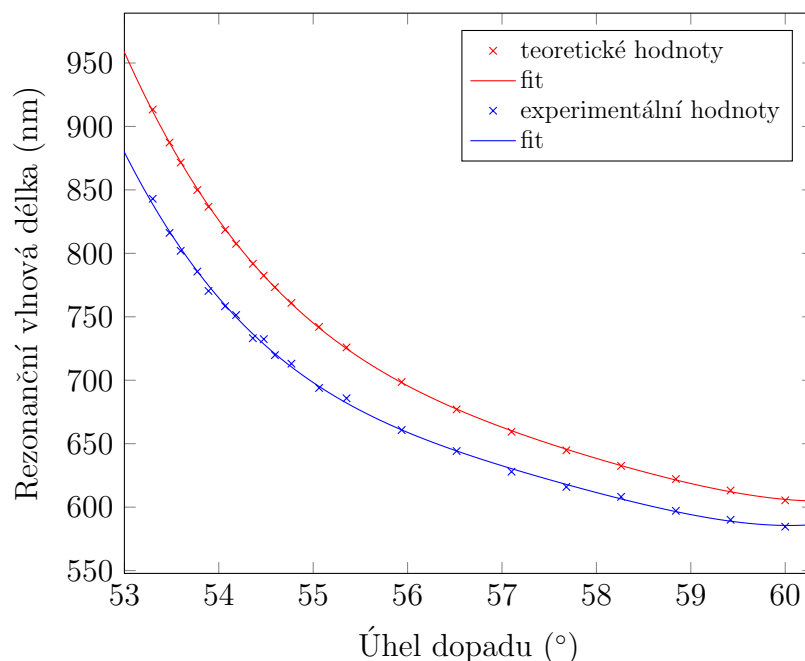
Obrázek 6.15: Experimentální spektrální závislosti derivace fázových posuvů pro různé úhly dopadu pro destilovanou vodu.



Obrázek 6.16: Teoretické spektrální závislosti derivace fázových posuvů pro různé úhly dopadu pro destilovanou vodu.

Závislost rezonanční vlnové délky na úhlu dopadu je na obrázku 6.17. Citlivost

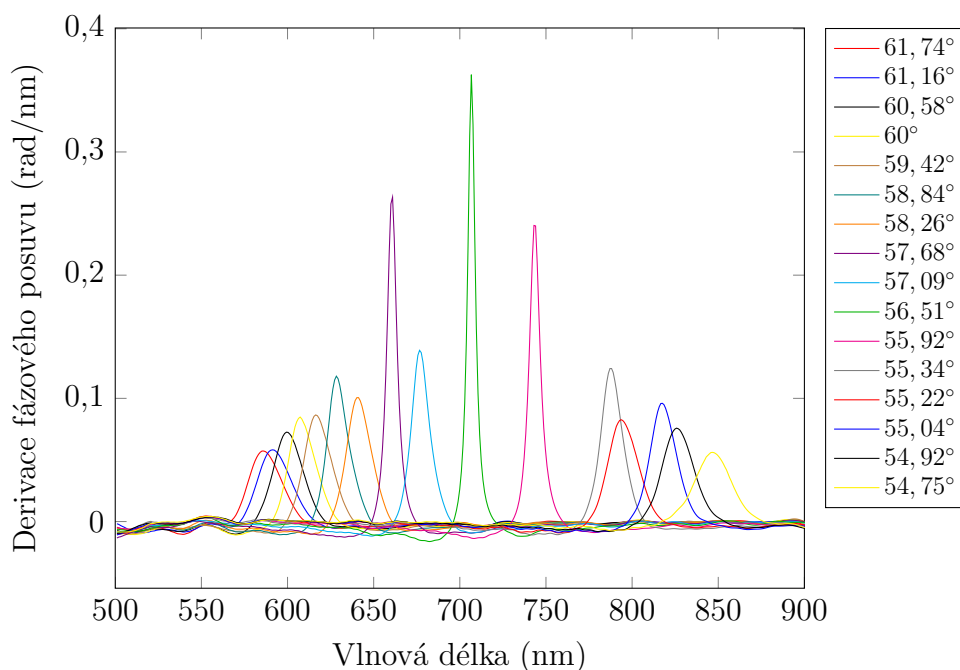
měření se pohybuje v rozmezí od -137 nm/deg do $-8,11 \text{ nm/deg}$. Na stejném obrázku je teoretická závislost rezonanční vlnové délky na úhlu dopadu, kde byly použity optimalizované parametry.



Obrázek 6.17: Rezonanční vlnová délka jako funkce úhlu dopadu (modře experiment, červeně teorie).

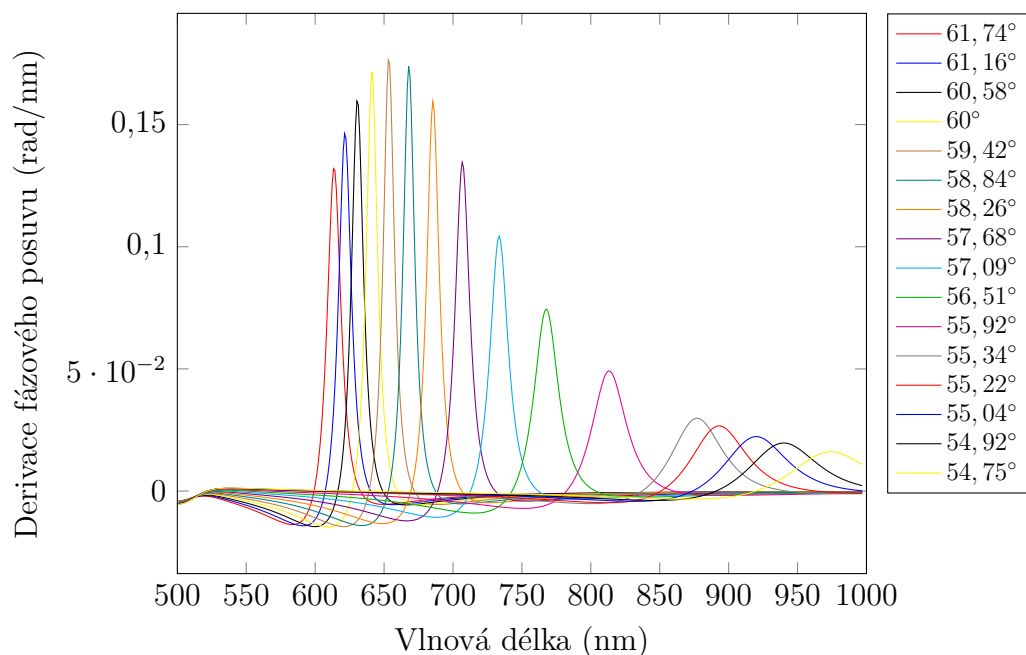
6.5.2 Analyt s 50 wt% etanolu

Spektrum úhlů zde bylo v rozmezí od $54,75^\circ$ do $61,74^\circ$. Experimentální spektrální závislosti derivace fázových posuvů jsou na obrázku 6.18.

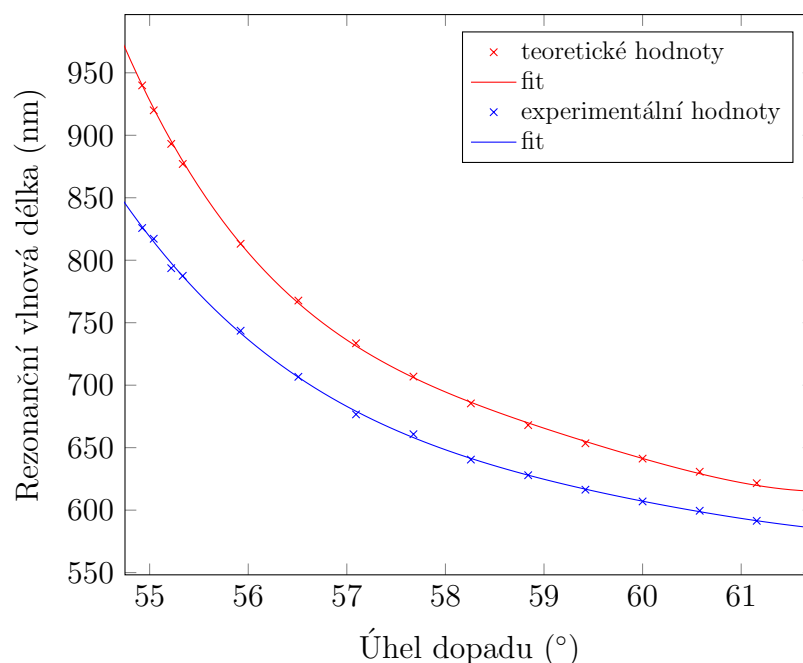


Obrázek 6.18: Experimentální spektrální závislosti derivace fázových posuvů pro analyt s 50 wt% etanolu.

Teoretické spektrální závislosti derivace fázových posuvů jsou na obrázku 6.19. Závislost rezonanční vlnové délky na úhlu dopadu je na obrázku 6.20. Citlivost měření se zde pohybuje v rozmezí od -170 nm/deg do $-6,69 \text{ nm/deg}$.



Obrázek 6.19: Teoretické spektrální závislosti derivace fázových posuvů pro analyt s 50 wt% etanolu.



Obrázek 6.20: Rezonanční vlnová délka jako funkce úhlu dopadu (modře experiment, červeně teorie).

Z obrázků 6.17 a 6.20 je patrné, že i při použití optimalizovaných parametrů dielektrické funkce zlaté vrstvy nejsou teoretické výsledky v souladu s experimentem. Objasnění příčin tohoto nesouladu bude předmětem dalšího zkoumání.

7 Závěr

Tématem této diplomové práce byla povrchová plazmonová rezonance a senzorika analytů využívající fázové detekce. V první části po úvodu byly uvedeny základy elektromagnetické teorie světla vycházející z Maxwellových rovnic. Následující část se zabývala optickými vlastnostmi prostředí, byly zde odvozeny vztahy popisující disperzi z pohledu interakce elektromagnetické vlny a elektronů jako dipólových oscilátorů. Ve třetí části byly popsány plazmony a možnosti jejich excitace.

První experimentální část se zabývala měřením fázových posuvů pro analyty tvořené roztokem destilované vody a etanolem s různou hmotnostní koncentrací (0 wt%; 1,25 wt%; 2,5 wt%; 5 wt% a 10 wt% etanolu). Fázový posuv byl určen pro konstantní úhel dopadu jako funkce koncentrace etanolu v analytu na dvou vlnových délkách. Na první vlnové délce $\lambda = 632,11$ nm s nejvyšší citlivostí měření $S_{\text{fáze}}$ pohybující se v rozmezí od -0,007 rad/wt% do -0,080 rad/wt%, a na druhé vlnové délce $\lambda = 619,96$ nm, kde je změna fáze s koncentrací lineární a citlivost je $S_{\text{fáze}} = -0,014$ rad/wt%. Dále byly provedeny spektrální derivace fázových posuvů a z nich byla určena rezonanční vlnová délka jako funkce koncentrace etanolu. Citlivost měření S_{rez} se zde pohybovala v rozmezí od 0,156 nm/wt% do 0,966 nm/wt%. Ve stejné části byly uvedeny modelové výsledky, jejichž nesoulad s experimentem byl motivací pro použití nové SPR struktury a charakterizaci optických parametrů tenké vrstvy zlata.

Obsahem druhé experimentální části bylo určení dielektrické funkce zlata ve spektrální oblasti od 526 nm do 912 nm, kdy byl fázový posuv měřen v rozsahu úhlů od $36,60^\circ$ do $41,73^\circ$. K vyjádření dielektrické funkce byl zvolen Drudeho-Lorentzův model a jeho parametry byly optimalizovány pro minimalizaci rozdílů experimentálních a teoretických výsledků pro každý úhel dopadu. Výsledkem byla sada optimalizovaných parametrů pro každé měření, a ty byly dále využity k určení dielektrické funkce na rezonančních vlnových délkách. Tyto hodnoty byly fitovány a byla získána finální sada parametrů vyjádření dielektrické funkce zlaté vrstvy podle Drudeho-Lorentzova modelu. Použitelnost tohoto přístupu byla v závěru demonstrována na měření fázového posuvu a určování rezonanční vlnové délky při různých úhlech dopadu pro dva analyty. Prvním analytem byla destilovaná voda a měření bylo provedeno v rozmezí úhlů od $53,30^\circ$ do $60,00^\circ$. Citlivost měření S_{rez} se pohybovala v rozmezí od -137 nm/deg do -8,11 nm/deg. Druhým analytem byl roztok destilované vody a etanolu s hmotnostní koncentrací 50 wt% a měřeno bylo provedeno v rozmezí úhlů $54,75^\circ$ do $61,74^\circ$. Citlivost měření S_{rez} se zde pohybovala v rozmezí od -170 nm/deg do -6,69 nm/deg.

I při použití optimalizovaných parametrů dielektrické funkce zlaté vrstvy nebylo docíleno souladu experimentu s teorií. Objasnění příčin tohoto nesouladu bude předmětem dalšího zkoumání. Získané výsledky jsou důležité zejména z hlediska vývoje nových SPR senzorů.

Literatura

- [1] KIK, PIETER G. a MARK L. BRONGERSMA. SURFACE PLASMON NANOPHOTONICS. BRONGERSMA, Mark L. a Pieter G. KIK, ed. Surface Plasmon Nanophotonics [online]. Dordrecht: Springer Netherlands, 2007, Springer Series in Optical Sciences. ISBN 978-1-4020-4349-9.
- [2] KRETSCHMANN E. a RAETHER H. Radiative decay of nonradiative surface plasmons excited by light. *Z. Naturforschung*, 1968, Vol. A23., s. 2135-2136.
- [3] OTTO A. Excitation of nonradiative surface plasma waves in silver by the method of frustrated total reflection. *Z. für Physik*, 1968, Vol. 216., s. 398-410.
- [4] HOMOLA, J. a DOSTÁLEK J. *Surface Plasmon Resonance Based Sensors*. New York: Springer, 2006. ISBN 9783540339182.
- [5] MANUEL M., VIDAL B., LOPÉZ R., ALEGRET S., ALONSO-CHAMARRO J., GARCES I. a MATEO J. Determination of probable alcohol yield in musts by means of an SPR optical sensor. *Sens. Actuators B*, 1993, Vol. 11., s. 455-459.
- [6] NELSON S. G., JOHNSTON K.S., a YEE S. S. High sensitivity surface plasmon resonance sensor based on phase detection. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 1996, vol. 35, s. 187-191.
- [7] JORGENSEN R. C. a YEE S. S. Control of the dynamic range and sensitivity of a surface plasmon resonance based fiber optic sensor. *Sens. Actuators A*, 1994, Vol. 43., s. 44-48.
- [8] LIU Z., WEI Y., ZHANG Y., ZHANG Y., ZHAO E., YANG J. a YUAN L. Twin-core fiber SPR sensor. *Optics Letters*, 2015, Vol. 40., s. 2826-2829.
- [9] HU T., ZHAO Y. a SONG A. Fiber optic SPR sensor for refractive index and temperature measurement based on MMF-FBG-MMF structure. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2016, Vol. 237., s. 521-525.
- [10] ZHAO Y., DENG Z., HU. H. Fiber-Optic SPR Sensor for Temperature Measurement. *Transactions on Instrumentation and Measurement*, 2015, Vol. 64., s. 3099-3014.
- [11] ZHAO Y., DENG Z., WANG Q. Fiber optic SPR sensor for liquid concentration measurement. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2014, Vol. 192., s. 229-233.
- [12] HLUBINA P., DULIAKOVA M., KADULOVA M., CIPRIAN D. Spectral interferometry-based surface plasmon resonance sensor. *Optics Communications*, 2015, vol. 354, s. 240-245.
- [13] BORN M. a WOLF E. *Principles of Optics: Electromagnetic Theory of Propagation, Interference and Diffraction of Light*. 7th expanded ed. New York: Cambridge University Press, 1999. ISBN 0521642221.
- [14] YEY, Pochi. Optical waves in layered media. Hoboken, NJ: Wiley, c2005. ISBN 978-0-471-73192-4.

- [15] STENZEL, O. *The physics of thin film optical spectra: an introduction*. New York: Springer, 2005. Springer series in surface sciences, 44. ISBN 9783642062124.
- [16] SEDLÁK, Bedřich a Ivan ŠTOLL. *Elektrina a magnetismus*. Vyd. 3., V nakl. Karolinum 2. Praha: Karolinum, 2012. ISBN 978-80-246-2198-2.
- [17] RAETHER H. *Surface plasmons on smooth and rough surfaces and on gratings*. New York: Springer-Verlag, c1988. ISBN 0387173633.
- [18] HLUBINA, Petr a Dalibor CIPRIAN. Spectral Phase Shift of Surface Plasmon Resonance in the Kretschmann Configuration: Theory and Experiment. *Plasmonics*, 2017, Vol. 12., s. 1071-1078.
- [19] GUPTA, B. D. *Fiber optic sensors based on plasmonics*. New Jersey: World Scientific, [2015]. ISBN 9789814619547.
- [20] MAIER, S. A. *Plasmonics: fundamentals and applications*. New York: Springer, 2007. ISBN 978-0-387-33150-8.
- [21] HLUBINA P., LUNACKOVA M. a CIPRIAN D. Phase sensitive measurement of the wavelength dependence of the complex permittivity of a thin gold film using surface plasmon resonance. *Opt. Mater. Express* 9, 2019, Vol. 9., s. 992-1001.
- [22] HLUBINA P., LUŇÁČEK J, CIPRIAN D. a CHLEBUS. R. Windowed Fourier transform applied in the wavelength domain to process the spectral interference signals. *Opt. Commun.*, 2008, Vol. 281., s. 2349–2354.
- [23] CHLEBUS R., CHYLEK J., CIPRIAN D. a HLUBINA P. Surface plasmon resonance based measurement of the dielectric function of a thin metal film. *Sensors*, 2018, Vol. 18., s. 3693.
- [24] A. VIAL a T. LAROCHE. D:Description of dispersion properties of metals by means of the critical points model and application to the study of resonant structures using the FDTD method. *Appl. Phys.*, 2007, vol.40, s. 7152–7158.
- [25] DAIMON, M., A. MASUMURA a T. WRIEDT. Measurement of the refractive index of distilled water from the near-infrared region to the ultraviolet region: sensitivity comparison. *Applied Optics*, 2007, vol. 46, s. 3811-3820.
- [26] RHEIMS, J., J. K. OSER a T. WRIEDT. Refractive-index measurements in the near - IR using an Abbe refractometer: sensitivity comparison. *Measurement Science and Technology*, 1997, vol. 8, s. 3814.
- [27] DULIAKOVÁ, M., *Senzorika kapalných analytů s využitím jevu povrchové plazmonové rezonance*. Ostrava, 2015. 61 s. Diplomová práce na Hornicko-geologické fakultě Vysoké školy báňské – Technické univerzity Ostrava. Vedoucí práce doc. RNDr. Petr Hlubina, CSc.
- [28] HAYNES, William M. a David R. LIDE, ed. *CRC handbook of chemistry and physics: a ready-reference book of chemical and physical data*. 92nd ed. Boca Raton: CRC Press, c2011. ISBN 978-1-4398-5511-9.

- [29] KANOK R., HLUBINA P., CIPRIAN D. Sensing of liquid analytes via the phase shift induced by surface plasmon resonance. *SPIE Proceedings: Optical Sensing and Detection V*, 2018, Vol. 10680.
- [30] NELDER J. A. a MEAD R. A Simplex Method for Function Minimization. *Computer Journal*, 1965, Vol. 7., s 308-314.

Seznam použitých symbolů a značek

\mathbf{B}	Vektor indukce magnetického pole
\mathbf{D}	Vektor indukce elektrického pole
\mathbf{E}	Vektor intenzity elektrického pole
\mathbf{H}	Vektor intenzity elektrického pole
\mathbf{M}	Vektor magnetizace
\mathbf{P}	Vektor polarizace
\mathbf{j}	Vektor hustoty proudu
\mathbf{k}	Vlnový vektor
\mathbf{n}	Normálový vektor
A	Amplituda
B_f	Dvojlom
D	Dynamická matice
I	Elektrický proud
K	Elastická konstanta
L_{sp}	Propagační délka povrchového plazmonu
M	Propagační matice
N_e	Koncentrace elektronů
P	Matice šíření
Q	Náboj
T	Absolutní teplota
c	Rychlost světla ve vakuu
d	Tloušťka vrstvy
e	Náboj elektronu
f	Frakce fáze v efektivním prostředí
\hbar	Redukovaná Planckova konstanta
j_s	Plošná hustota proudu
k	Vlnové číslo
k_{sp}	Vlnový vektor povrchového plazmonu
k_o	Vlnové číslo ve vakuu
m_e	Hmotnost elektronu
n	Index lomu
\tilde{n}	Komplexní index lomu
n_o, n_e	Řádný a mimořádný index lomu
r_s, r_p	Koeficienty odrazivosti pro s a p polarizaci
t_s, t_p	Koeficienty propustnosti pro s a p polarizaci
t	Čas
Δ_{SPR}	Fázový posuv
Φ	Magnetický indukční tok, fázový rozdíl
δ_i	Penetrační hloubka v i -tém prostředí
α	Polarizibilita, koeficient teplotní roztažnosti vzduchu
α_B	Brewsterův úhel
$\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$	Úhel dopadu, lomu a odrazu
γ	Měrná vodivost
γ_t	Tlumicí konstanta
ϵ', ϵ''	Reálná a imaginární část komplexní permitivity
ϵ	Permitivita prostředí

ϵ_0	Permitivita vakua
ϵ_r	Relativní permitivita prostředí
κ	Extinkční koeficient
λ	Vlnová délka
μ	Permeabilita prostředí
μ_0	Permeabilita vakua
μ_r	Relativní permeabilita prostředí
ρ	Hustota náboje
σ	Plošná hustota náboje
ϕ	Fáze
ψ	Tok elektrického pole
ω	Úhlová frekvence